

## 2. 横浜と丹沢大山における大気汚染の現状

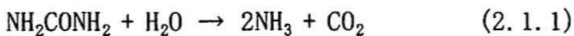
### 2.1. ガス状物質

#### 2.1.1 緒言

この研究で研究対象としたガスはアンモニア、塩化水素、亜硝酸、硝酸、窒素酸化物、オゾン、二酸化硫黄である。これらの発生源とその特性について以下に簡単に述べる。

#### ○アンモニア (NH<sub>3</sub>)

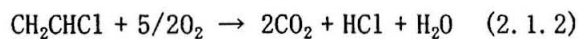
アンモニアガスの発生源としては、畜産事業場、化学工場、人体や動物の呼気および発汗、動植物遺骸の微生物分解などが挙げられる<sup>1)</sup>。年間を通して、局所的な発生源の影響を強く受ける傾向がある。また、動物の尿に由来する尿素(NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>)が土壌中で加水分解されると、アンモニアと二酸化炭素になり大気中に放出される過程も知られている<sup>2)</sup>。



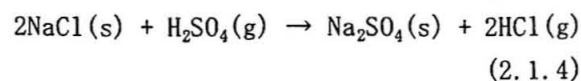
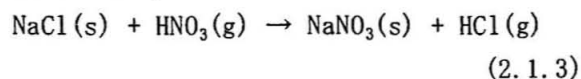
大気中の濃度は気温依存性が高く、気温の上昇とともに濃度が高くなる。このため、夏季に高濃度、冬季に低濃度となる傾向がある。これは、気温の上昇により発生源からのNH<sub>3</sub>の放出が増大すると同時に、エーロゾル(NH<sub>4</sub>Cl、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)の生成が抑制されるためである。

#### ○塩化水素 (HCl)

自然発生源としては火山が重要であり、その他の自然発生源は小さい。一次的な発生源としては、石炭の焼却、産業廃棄物の焼却などがある。ゴミ焼却場では、ポリ塩化ビニルなどを含む有機塩素化合物を焼却したときなどに大量に発生する。



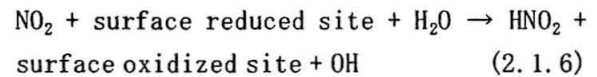
二次的な発生源としては、海塩粒子と強酸である硝酸(HNO<sub>3</sub>)や硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)との反応により発生する<sup>3)</sup>。



NH<sub>3</sub>と同様に気温依存性があり、夏季に高濃度、冬季に低濃度となる。このような傾向を示すのは、夏季において酸性ガス濃度が高く、海塩粒子との反応によるCl-loss反応が促進され、HClが生成されるためである。また気温の上昇によりエーロゾル(NH<sub>4</sub>Cl)の生成が抑制されることも一因である。

#### ○亜硝酸 (HNO<sub>2</sub>)

亜硝酸は、一酸化窒素(NO)のOHラジカルとの反応、自動車の排気、ディーゼル排気、ガストープなどが起源である。また、以下に示すような二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)と水との反応によって生成する<sup>3)</sup>。



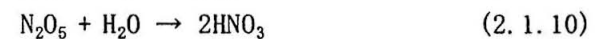
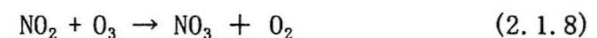
HNO<sub>2</sub>は冬季に高濃度となる傾向を示すが、HNO<sub>2</sub>が主にNO<sub>2</sub>と水蒸気の不均一反応により生成されると考えられるため、NO<sub>2</sub>濃度の高い冬季に高濃度になるものと考えらる。加えてHNO<sub>2</sub>の消滅過程として光分解が重要であることも、季節変化の一因となっている。

#### ○硝酸 (HNO<sub>3</sub>)

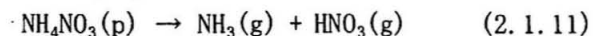
硝酸ガスは、二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)が、OHラジカルと反応することにより、気相中で生成する。



OHラジカル濃度が低い夜間には次の反応により硝酸ガスは生成する。



さらに次に示す反応により、生じたエーロゾル(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)の解離によっても生成する。



HNO<sub>3</sub>はNO<sub>2</sub>の酸化により発生するガス成分であるため、NH<sub>3</sub>やSO<sub>2</sub>と同じように昼間に高濃度となるが、ほかのガス成分より遅れて濃度が高くなる傾向が見られる。NH<sub>3</sub>と同様に気温

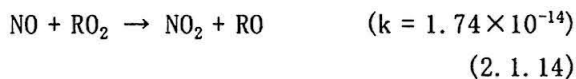
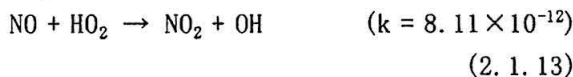
依存性があり、夏季に高濃度、冬季に低濃度となる。これはオキシダント濃度の増加により NO<sub>x</sub> の酸化が促進されたことによるものであるが、降雨による洗浄効果も顕著である。

#### ○ 窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>)

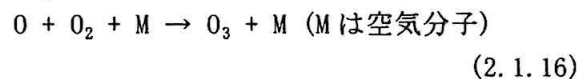
大気中には、一酸化窒素(NO)、二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)、一酸化二窒素(N<sub>2</sub>O)、三酸化窒素(NO<sub>3</sub>)、五酸化二窒素(N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)などが存在するが、大気汚染の重要な原因物質となるのは、NO と NO<sub>2</sub> である。関東平野の初冬季高濃度大気汚染では、100ppb 以上の NO<sub>x</sub> が観測されることがある。NO<sub>x</sub> は主に発電所や工場のボイラー、自動車、ディーゼル発電機などから直接排出される。排出時にはその大部分 (>90%) は NO であることから、大気中での NO<sub>2</sub> の生成機構の解明が重要である。大気中での NO の酸化は、O<sub>3</sub> との反応が主である。



また、ペルヒドロキシラジカル(HO<sub>2</sub>)、ペルオキシアルキルラジカル(RO<sub>2</sub>) などによっても NO<sub>2</sub> へと酸化される。



反応速度定数 ( $k : \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) の大きさと大気中濃度を考慮すると、NO<sub>2</sub> 生成には O<sub>3</sub> の寄与が最も大きい。一方、日中、太陽光の存在下に NO<sub>2</sub> が存在すると、NO<sub>2</sub> の光解離を介して O<sub>3</sub> の形成が起こる。



#### ○ オキシダント (O<sub>x</sub>)

光化学オキシダントとは、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>) や炭化水素類(HC) が太陽光線の紫外線により反応し、二次的に生成されるオゾン(O<sub>3</sub>) や PAN (peroxyacetyl nitrate) などの

酸化性物質の総称である。光化学オキシダントの主成分はオゾン(O<sub>3</sub>) であり、90% 以上を占める。日中、太陽光の存在下で NO<sub>2</sub> は光解離し、以下の反応により O<sub>3</sub> の形成が起こる。



1985～1999 年度に全国の大気常時監視測定局で測定された O<sub>x</sub> 年平均濃度を解析した結果、82% の継続測定局において経年的な増加傾向を示し、その増加率は 0.33ppb/年(1.1%/年)であった。また、濃度上昇は全国的な現象であること、6月を除く暖候期(3～8月)に増加傾向がやや大きいことなどの特徴が見られた。このような O<sub>x</sub> 濃度の全国的な増加は、東アジア諸国や国内における人為起源排出量の経年変化に起因している可能性が高い<sup>4)</sup>。

#### ○ 硫黄酸化物 (SO<sub>x</sub>)

硫黄の酸化物の総称であり、一酸化硫黄(SO)、二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)、三酸化硫黄(SO<sub>3</sub>)、三酸化二硫黄(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、七酸化硫黄(S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)、四酸化硫黄(SO<sub>4</sub>) の6種が知られている。この6種の中では SO<sub>2</sub> が最も主要な成分である。自然発生源としては、火山からの放出、人為発生源としては石炭・石油などの化石燃料の燃焼が挙げられる<sup>5)</sup>。SO<sub>2</sub> は、戦後の高度経済成長期にはその排出量は激増したが、大気汚染防止法制定による排煙脱硫装置や粉塵除去装置の普及、燃料中の硫黄含有量の規制などにより、近年大幅に減少した。大気中の SO<sub>2</sub> 濃度は火山活動の影響を大きく受けるケースが多い。2000年7月8日に三宅島の雄山山頂で噴火が観測され、その後山頂火口から噴煙や火山ガスが多量に放出された。三宅島の火山ガスの影響は島内に止まらず、気象条件によっては日本列島の広い範囲で SO<sub>2</sub> 濃度の上昇や異臭などが生じた。2000年8月28日には関東地方の広い範囲で異臭騒ぎが発生し、東京八王子市で1時間値が935ppbを観測するなど各地で SO<sub>2</sub> 濃度が著しく上昇した<sup>6)</sup>。

人為起源に基づく  $\text{SO}_2$  の大気中濃度は、夏季に低濃度、冬季に高濃度となる。これは気温の高い夏季には、硫酸への酸化速度が増加するため  $\text{SO}_2$  濃度が減少することと、拡散しやすい気象条件によるものである。

本章では横浜と丹沢大山において、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_2$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{SO}_2$  を採取・分析して、自動計測装置で得られる  $\text{NO}_x$ 、 $\text{O}_x$  との比較、気象要因との関連、経年季節変化、時間的変化などを解析し、各ガス成分の濃度支配要因について検討した。

また近年、関東平野やその周辺の山間部においてスギやブナの衰退が進んでおり、その原因として酸性雨や酸性霧そして光化学オキシダントなどのガス状大気汚染物質が考えられている。森林衰退と大気汚染濃度の問題を理解するためには地理的分布とその相互関係の把握が必要である。そこで、丹沢山系の檜洞丸、丹沢山、菰釣山、三国山において、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{SO}_2$  を採取・分析してその地理的な差異を明らかにし、各ガス成分の濃度支配要因について検討した。

## 2.1.2. 微量ガス成分の採取・分析法

### 2.1.2.1 採取地点

ガス成分の採取は、横浜〔神奈川県7号館屋上〕と丹沢〔大山（標高1252 m）、丹沢山（標高1673 m）、三国山（標高1343 m）、菰釣山（標高1379 m）、檜洞丸（標高1601 m）〕で行った。横浜と大山の阿夫利神社下社（標高680m）では一週間毎の経週採取を行なった。これらの地点でのガス成分採取はアクティブ式薬液含浸フィルター法で行った。また、丹沢山、三国山、菰釣山、檜洞丸及び大山では6月～9月の期間に一ヶ月毎にパッシブ式薬液含浸フィルター法で各ガス成分を採取した。なお、丹沢山、三国山、菰釣山、檜洞丸での採取は神奈川県との協力で行ったものであり、採取地点においてはこの時期に県が行ったオゾン測定地点と同位置なので、県と同じ地点

番号を用いた。また、本学7号館において、環境大気計測装置により  $\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$  を自動測定した。採取地点を図2.1に示す。

### 2.1.2.2 試料の採取装置および採取方法

微量ガス成分は薬液含浸フィルター法により、採取分析した。この方法は、測定対象となるガス成分を変質させない物理的・化学的に不活性なフィルターを前段に設置してエアロゾルを除去した後、後段に設置した薬液含浸フィルターで選択的にガス成分を捕集する方法である。酸性ガス成分の捕集には、炭酸ナトリウムを含んだ塩基性の溶液を含浸させたフィルターを用い、塩基性ガス成分の捕集には、リン酸を含んだ溶液を含浸させたフィルターを用いる<sup>7)</sup>。

さらに横浜と丹沢大山の中腹では電源が得られるのでアクティブ法によったが、大山の他の地点や丹沢山塊ではパッシブ法によった。

#### 1) アクティブ法

大気を吸引して溶液を含浸させたフィルターを通過させることにより、酸性ガス捕集用フィルター上に酸性ガスがナトリウム塩として、アンモニアガス捕集用フィルター上にアンモニアガスがリン酸塩として捕集される。なお、最前段に設置したエアロゾルカットフィルターは石英繊維フィルター（ADVANTEC QR100 47mmφ）である。

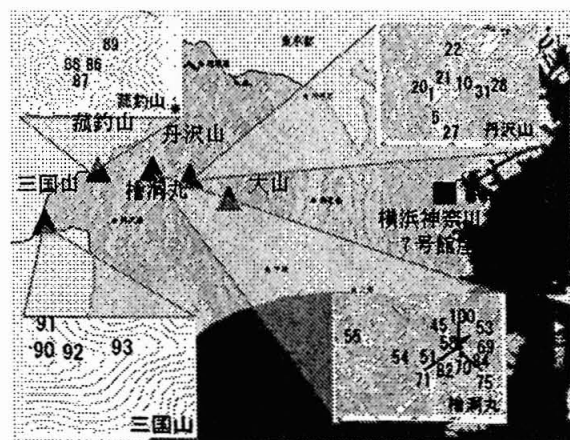


図2.1 採取地点

含浸溶液および含浸フィルターの作成方法は次の通りである。

○酸性ガス捕集用フィルター

セルロース繊維フィルター (ADVANTEC 5A 47mm φ) 4 枚に対して、1wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 1wt% Glycerol 水溶液を約 1 ml 滴下して浸し、真空デシケーター内で乾燥させた。

○アンモニアガス捕集用フィルター

セルロース繊維フィルター (ADVANTEC 5A 47mm φ) 4 枚に対して、5wt%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 5wt% Glycerol 水溶液を約 1 ml 滴下して浸し、真空デシケーター内で乾燥させた。ただし、上記のセルロース繊維フィルター (ADVANTEC 5A 47mm φ) は、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ のフィルターブランクが高いため、あらかじめフィルター4枚ずつを約 500mL の超純水で吸引ろ過することにより洗浄し、真空デシケーター内で乾燥させたものを用いた。これにより、ブランクを低く抑え、大気中に微量に存在する塩化水素ガスおよびアンモニアガスを正確に定量することができる。

薬液を含浸させて乾燥させた各フィルターは、図 2.2 に示した 5 段のフィルターホルダー (ニール社製 NL20 型) に装着し、吸引ポ

ンプにより吸引した。吸引流量および吸引体積は、積算流量計 (STEC SEF-51) を用いて測定した。

2) パッシブ法

フィルターバッチ  $\text{SO}_2$  (二酸化硫黄用) (ADVANTEC) のガス吸収層に薬液含浸フィルターを装着したもので、大気を吸引することなくガス状物質の大気拡散を利用して捕集するものである。ただし、このパッシブサンプラーのみでは大気中濃度はもとめることはできない。同時に稼動させたアクティブサンプラーにより得られた濃度と対比することにより大気中濃度に換算した。

含浸溶液および含浸フィルターの作成方法は次の通りである。

○酸性ガス捕集用フィルター

セルロース繊維フィルター (ADVANTEC 5A 55 mm φ) 1 枚に対し 1wt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 1wt% Glycerol 水溶液を約 200  $\mu\text{L}$  滴下して浸し、真空デシケーター内で乾燥させた。

○アンモニアガス捕集用フィルター

セルロース繊維フィルター (ADVANTEC 5A 55mm φ) 1 枚に対し 5wt%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 5wt% Glycerol 水溶液を約 200  $\mu\text{L}$  滴下して浸し、真空デシケーター内で乾燥させた。

薬液を含浸させて乾燥させた各フィルター

大気 ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ )

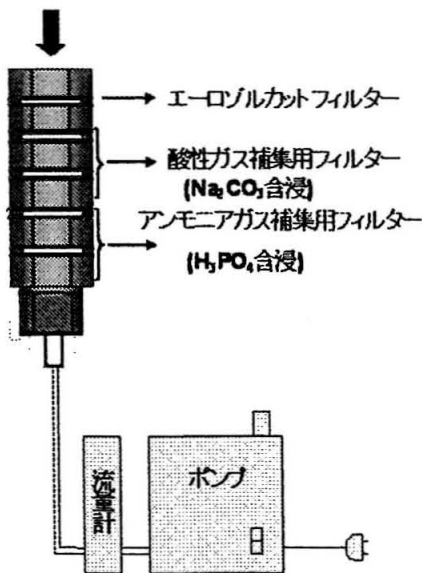


図 2.2 アクティブサンプラー

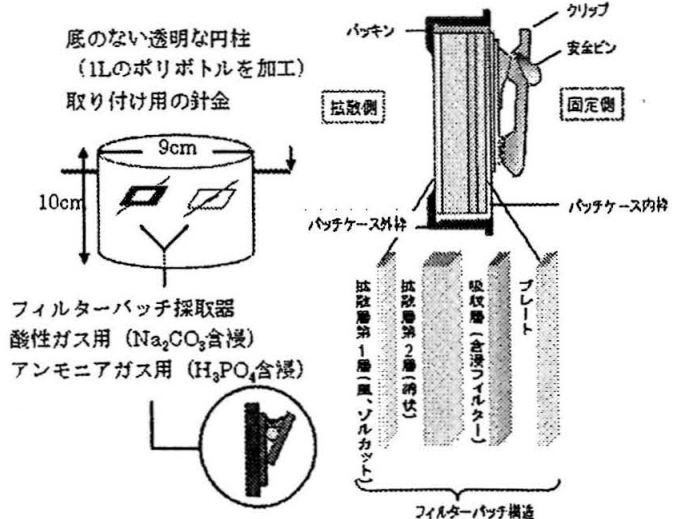


図 2.3 パッシブサンプラー (フィルターバッチ採取器)とその内部構造



は、図 2.3 に示したように、フィルターバッチに装着して採取した。

### 3) 環境大気の自動計測

本学 7 号館屋上にて、島津環境大気測定用オゾン計 (UVAD-1000A)、二酸化硫黄計 (FLAD-1000)、窒素酸化物計 (CLAD-1000A) を使用し、各ガス成分を自動測定した。また、これらと比較するため、大山の麓の伊勢原市役所での測定データ (神奈川県) の測定値) を用いた。

#### 2.1.2.3 分析方法

##### <前処理>

##### ○アクティブ式薬液含浸フィルター法

ガス成分採取後、各フィルターはアルミ製ラミジップに入れて冷凍庫に保存した。分析時には各フィルターを 1 枚ずつ 200 ml のテフロンビーカーに入れ、超純水を加えた後 (経過採取は 20ml、経時採取は 10 ml)、約 20 分間超音波照射することにより水溶性成分を抽出した。これを孔径 0.45  $\mu\text{m}$  メンブランフィルター (ADVANTEC 製、セルロース混合エステルタイプ) を用いて、吸引ろ過したものを分析試料とした。

##### ○パッシブ式薬液含浸フィルター法

ガス成分採取後、各フィルターはアルミ製ラミジップに入れて冷凍庫に保存した。分析時には各フィルターを 1 枚ずつ 200 ml のテフロンビーカーに入れ、超純水 15 ml を加えた後、約 15 分間超音波照射することにより水溶性成分を抽出した。これを孔径 0.45  $\mu\text{m}$  メンブランフィルター (ADVANTEC 製、セルロース混合エステルタイプ) を用いて吸引ろ過したものを分析試料とした。なお、パッシブ法による濃度はアクティブ法と比較した校正曲線をあらかじめ作成することにより求めた。

得られたガス成分の抽出試料中の、陽イオン ( $\text{NH}_4^+$ )、陰イオン ( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ ) を以下の分析機器と分析条件で測定し

た。

##### <分析機器と分析条件>

##### a) 陽イオン ( $\text{NH}_4^+$ )

DIONEX 製イオンクロマトグラフ DX-120

サンプルループ: 50  $\mu\text{L}$ 、流量: 約 1 mL/min、  
溶離液: 20 mM メタンスルホン酸、分離カラム: DIONEX IonPac CS12、ガードカラム: DIONEX IonPac CG12、サプレッサー: オートサプレッサー

##### b) 陰イオン ( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ )

DIONEX 製イオンクロマトグラフ DX-120

サンプルループ: 100  $\mu\text{L}$ 、流量: 約 1.3 mL/min、  
溶離液: 2.7 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 0.3 mM  $\text{NaHCO}_3$ 、  
分離カラム: DIONEX IonPac AS12、ガードカラム: DIONEX IonPac AG12

##### <データのまとめ方>

検量線法により定量した試料溶液濃度は、下式を用いて大気中濃度に換算した。

$$\text{大気中濃度 (ppb)} = \frac{C \times V \times R \times (273.15 + t)}{(M \times L \times 1 \text{ (atm)}) \times 10^9} \quad (2.2.1)$$

C: 試料溶液濃度 (g/L)、V: 抽出液量 (L)、R: 気体定数 (L $\cdot$ atm/K/mol)、t: 気温 ( $^{\circ}\text{C}$ )、M: 分子量 (g/mol)、L: 吸引体積 (L)

酸性ガス捕集用フィルター、アンモニアガス捕集用フィルターの 1 枚目、2 枚目それぞれについて大気中濃度を求め、2 つを足し合わせたものを最終的な濃度とした。 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Cl}^-$  についてはわずかながらフィルターブランク値が検出されたため、その平均値を試料溶液濃度から差し引いて、大気中濃度を求めた。

### 2.1.3 結果と考察

#### 2.1.3.1 横浜と大山における経年変化

図 2.4 と図 2.5 に 1993 年から 2006 年までの横浜および大山において、フィルター法で採取した各ガス成分 ( $\text{NH}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_2$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{O}_x$ ) 濃度の経年変化と経年季節変

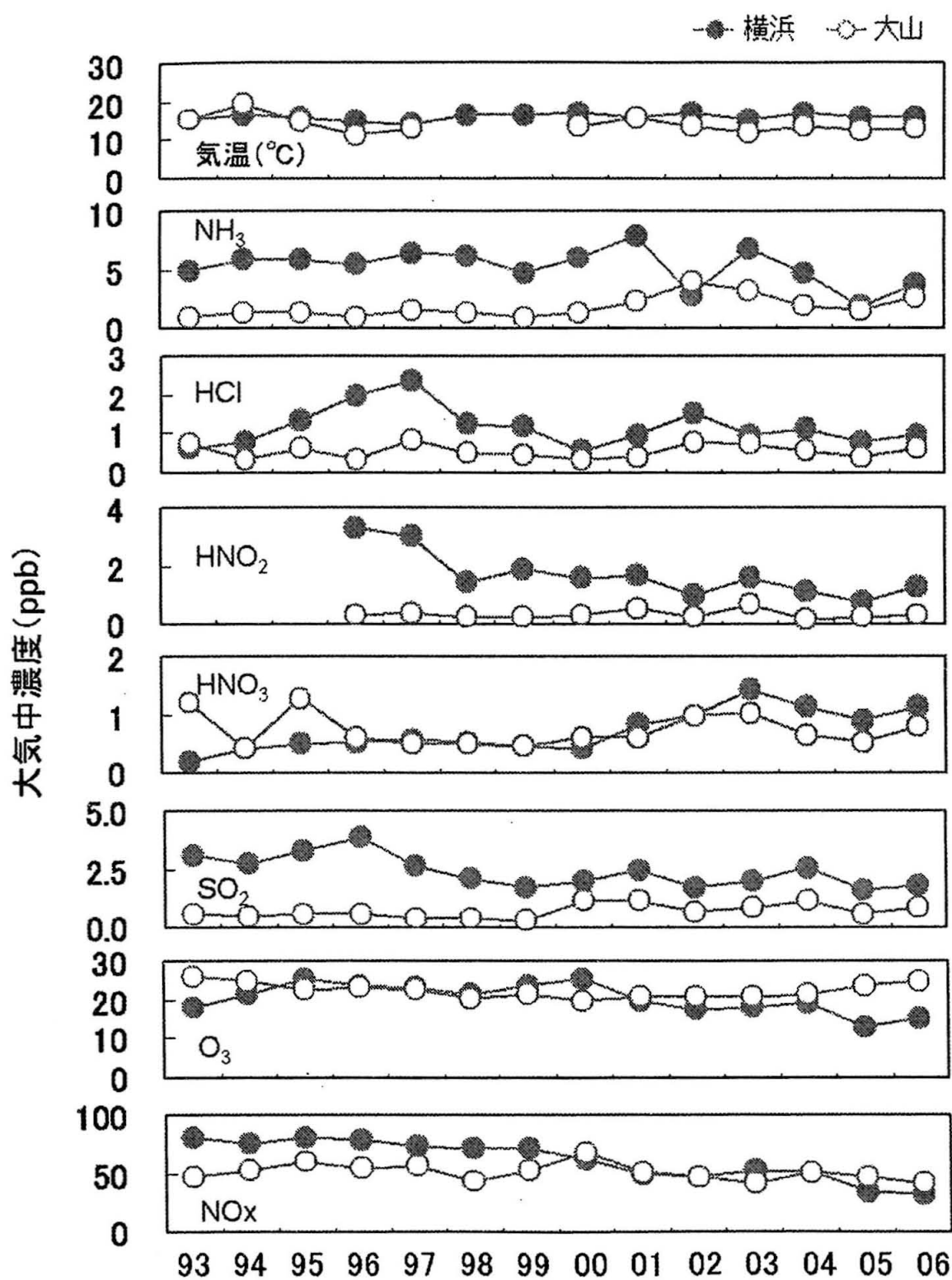


図 2.4 1993 年から 2006 年までの各ガス成分の経年変化  
 大山における気温・O<sub>3</sub>・NO<sub>x</sub> データは伊勢原市役所測定局データ

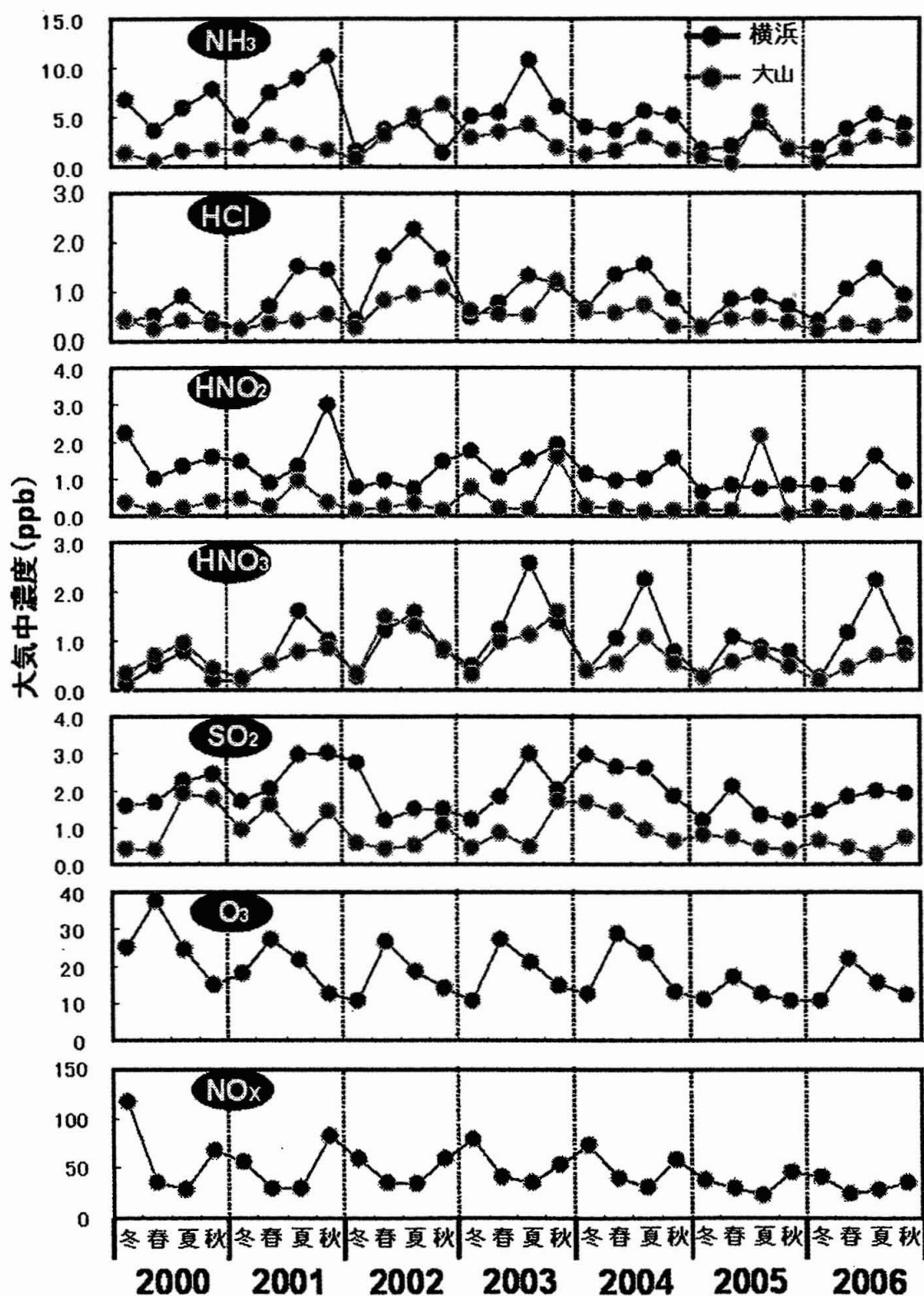


図 2.5 1993 年から 2006 年までの各ガス成分の経年変化  
 大山における気温・O<sub>3</sub>・NO<sub>x</sub> データは伊勢原気象台データを参照

化を示した。ここで大山での $\text{NO}_x$ と $\text{O}_3$ は大山の麓に位置する伊勢原のデータである。

$\text{NH}_3$ は、2002年以前は横浜の方がかなり高濃度を示していたが、近年は横浜の $\text{NH}_3$ 濃度が減少傾向であり差が小さくなっている。大山のアンモニアは、発生頻度の高い酸性霧の中和成分として重要である。

$\text{HNO}_2$ は自動車の排ガスが多い横浜の方が常に高い濃度で観測されたが近年大きく減少しやはり差が小さくなっている。横浜で夏季に高濃度、冬季に低濃度を示したが、大山では明瞭な季節変化を示していない。 $\text{NO}_x$ により生成される成分であるため、 $\text{NO}_x$ 濃度が高い冬季に高い値を示す傾向がある。しかし夏季において、 $\text{HNO}_2$ はOHラジカルによる分解も早い、その生成も早くなる為、高濃度 $\text{NO}_x$ のある近辺においては挙動が複雑になり、高濃度を示すことがある。

$\text{HNO}_3$ は $\text{NO}_x$ の酸化による二次汚染物質である。この酸化反応は気塊の輸送中に進行することもあり、横浜と大山で同様の濃度を示す傾向があった。しかし、2003年以降の夏季において、横浜の方がより高濃度となる傾向を示し、経年的にみても横浜において増加傾向を示している。

$\text{SO}_2$ については、大山では三宅山噴火の影響のため2000年以降には濃度が増加したことがわかる。横浜では排出源が近傍にあり、且つその数も多いためであり、大山よりも常に高濃度を示しているが、明瞭な季節変化を示してはいない。一般に、相対湿度が高く日射量の多い夏季は、液相酸化反応が進行し、 $\text{SO}_2$ の大気中濃度は減少するものと考えられる。しかし、大山、横浜ともに明瞭な季節変化を示さないのは、 $\text{SO}_2$ 汚染源の影響を強く受けていると考えられる。経年的には、横浜は減少傾向、大山は三宅山噴火の影響で1999年から2000年にかけて増加したが、それ以降はわずかながらも減少傾向である。

$\text{NO}_x$ と $\text{O}_3$ については、夏季に $\text{NO}_x$ は低濃度、 $\text{O}_3$ は高濃度、冬季に $\text{NO}_x$ は高濃度、 $\text{O}_3$ は低濃

度となる。自動車の排気ガスの影響を強く受ける $\text{NO}_x$ は、大気安定する冬季に高濃度を示し、逆に $\text{NO}_x$ とVOCとの光化学反応により二次的に生成する $\text{O}_3$ 濃度は夏季に増加したと考えられる。経年的にみると、 $\text{NO}_x$ 濃度は横浜において減少傾向、 $\text{O}_3$ 濃度も1990年代に比べて、2000年代は減少している。

### 2.1.3.2. 横浜における各ガス成分濃度の経時変化

図2.6には、横浜における経時変化の代表例として2005年6月に測定した各ガス成分濃度と気象状況の変化を示した。ここでは7:00-13:00(朝)、13:00-19:00(昼)、19:00-7:00(夜)に分けて試料の採取を行っている。

$\text{NH}_3$ は日中に高濃度となり、夜間に低濃度となる傾向を示した。日中に高濃度となるのは、気温の上昇により排出源の増加やアンモニウム塩解離平衡定数の増加などの影響が考えられる。 $\text{HCl}$ も気温が高くなる日中に高濃度となる傾向を示し、 $\text{NH}_3$ と同様の原因が考えられる。 $\text{HNO}_2$ は夜間に高濃度となる傾向を示した。日中は $\text{HNO}_2$ 自体が光分解してしまうため、低濃度となったと考えられる。 $\text{HNO}_3$ は日中高濃度を示す傾向があり、これは $\text{HNO}_3$ が $\text{NO}_x$ の光化学反応により生成されるためと考えられる。一方、一次成分である $\text{SO}_2$ は日中高濃度となる傾向が見られた。夜間よりも日中に人為起源排出量が多いためだろう。

### 2.1.3.3. 丹沢山塊における各ガス成分の濃度

図2.7~11に6月~9月の期間の丹沢山塊〔大山(標高1252 m)、丹沢山(標高1673 m)、三国山(標高1343 m)、菰釣山(標高1379 m)、檜洞丸(標高1601 m)〕における各ガス成分濃度を、図2.12にその平均濃度を示した。

$\text{SO}_2$ は7,8月に濃度が下がった。大山の7,8月と横浜の8月も気温が高いときに $\text{SO}_2$ 濃度が低下しており、気温の高いとき硫酸への酸



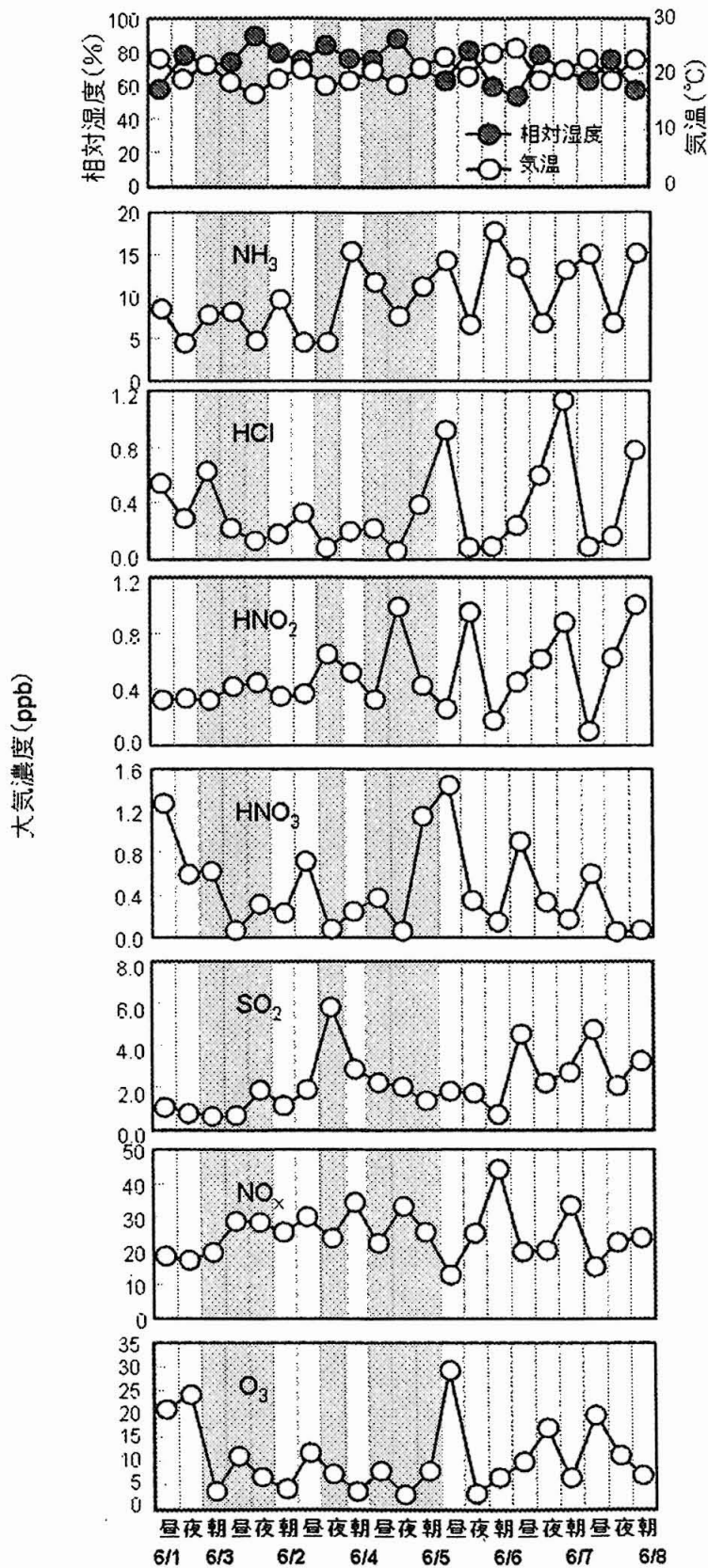


図 2.6 2005 年 6 月の各ガス成分の経時変化 (灰色の網掛けは降雨のあった試料)

# 大山

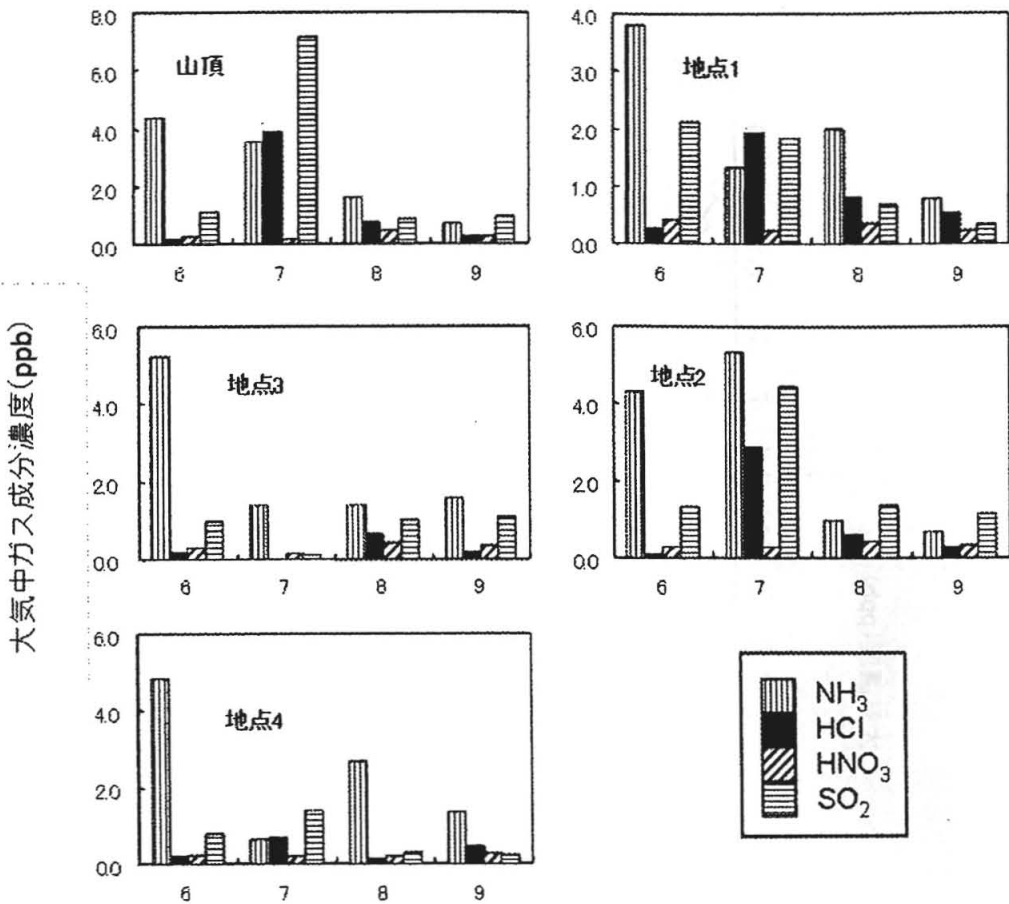


図 2.7 2005 年 6 月～9 月の大山における各ガス成分濃度

化速度が増加するためだと考えられる。丹沢山塊の硝酸、塩化水素、二酸化硫黄、アンモニア濃度は大山より低いとその差は小さい。大山より標高の高い丹沢山塊では、その広い地域で霧の発生頻度が高いことが容易に予想されるので、大山と同様な酸性霧の頻繁な発生があると思われる。また、酸性ガス成分濃度はブナが枯れている南斜面の方が高くなる傾向があるものの、斜面の方角による差は無視できるほど小さい。このことは丹沢山塊のブナ林が南東斜面でのみ枯れていることと対応していない。従って、ガス濃度だけを考えるなら、森林衰退の斜面依存性を説明できず、ブナ林の衰退には霧などの関与が重要である

と考えられる。第 3 章で述べるように、汚染物質を多量に含んだ滑昇霧は移流する時に、樹冠に衝突して多量に沈着する。この時、同じ樹冠でも沈着量は谷風と衝突する樹冠の谷側部で大きく、山側部で小さい。このことは沈着量に斜面方角依存性があることを意味している。丹沢のブナ林破壊は丹沢湖に面して谷風が吹き上がる山頂付近斜面に限定されていることから、ブナ林の衰退における大気汚染の影響には酸性霧の関与が示唆される。

## 2.1.4 まとめ

横浜〔神奈川県 7 号館屋上〕と丹沢〔大

山 (標高 1252 m)、丹沢山 (標高 1673 m)、  
 三国山(標高 1343 m)、菰釣山(標高 1379 m)、  
 檜洞丸(標高 1601 m)]で大気中ガス成分(NH<sub>3</sub>、  
 HCl、HNO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>)を採取・分析し、NO<sub>x</sub>、

0<sub>x</sub>、気温、相対湿度などのデータを併せて大  
 気中での各ガス成分の濃度支配要因について  
 検討し、以下のことを明らかにした。

横浜においてNH<sub>3</sub>は増減を繰り返しながら、

## 丹沢山

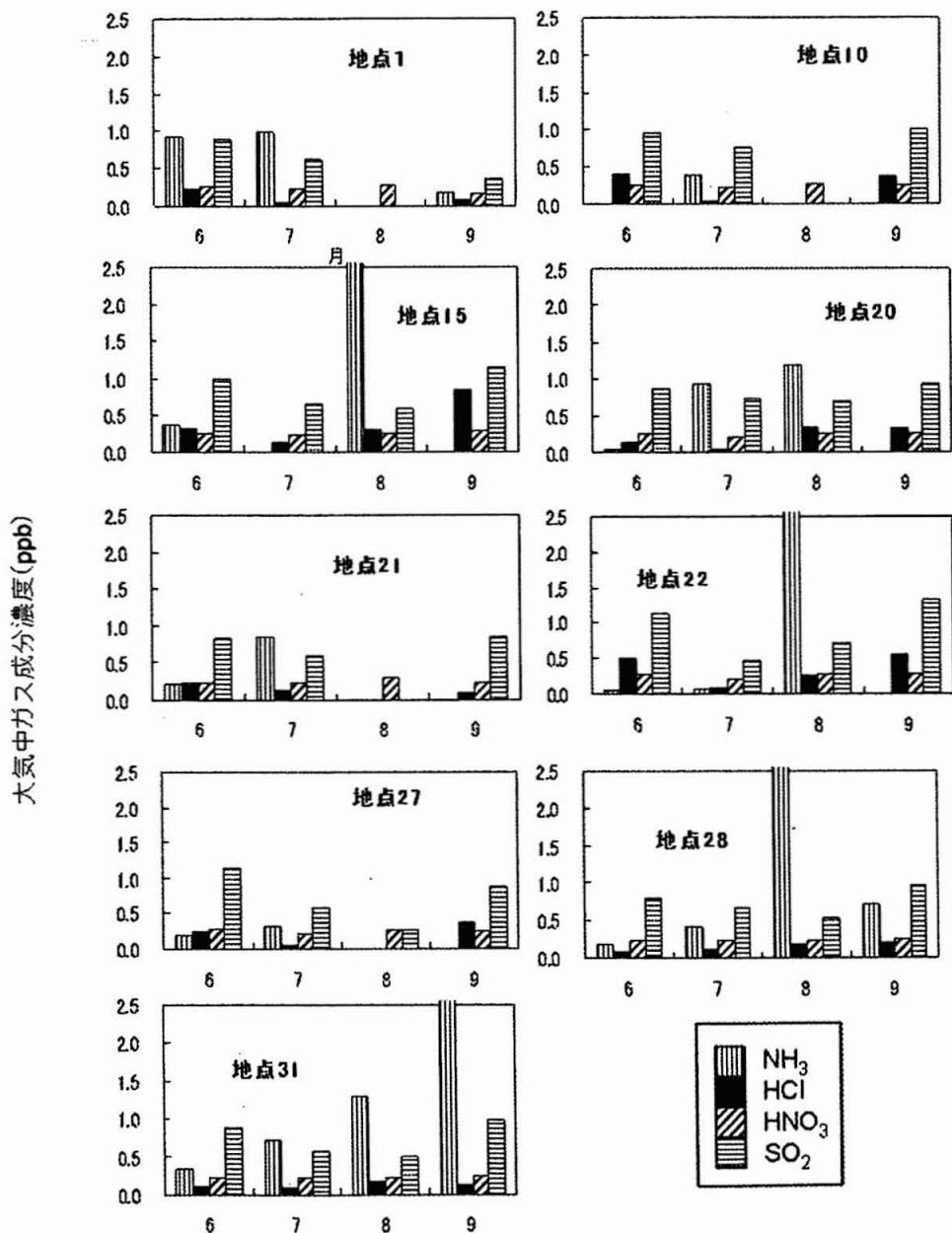


図 2.8 2005 年 6 月～9 月の丹沢山における各ガス成分濃度

# 三国山



大気中ガス成分濃度(ppb)

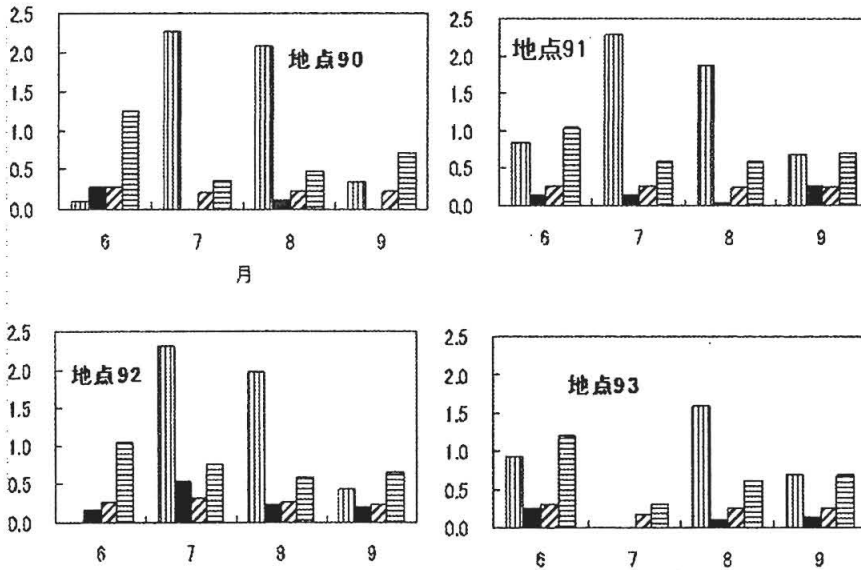


図 2.9 2005 年 6 月～9 月の三国山における各ガス成分濃度

# 菰釣山



大気中ガス成分濃度(ppb)

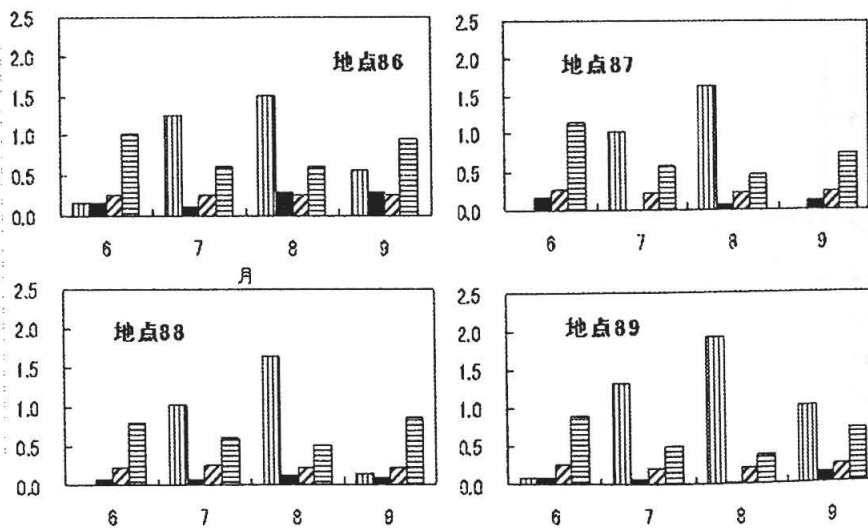


図 2.10 2005 年 6 月～9 月の菰釣山における各ガス成分濃度



# 檜洞丸

大気中ガス成分濃度(ppb)

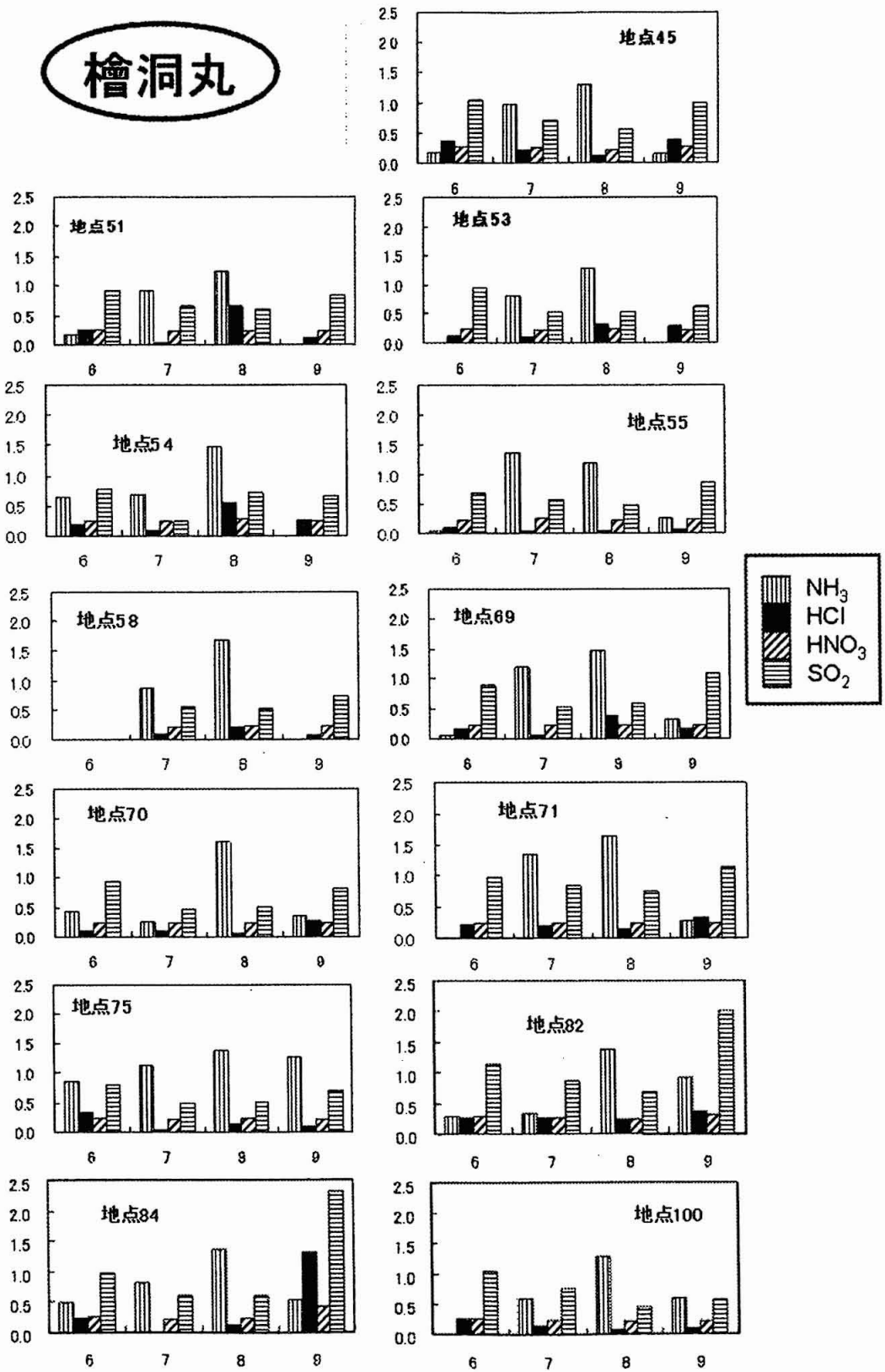


図 2.11 2005 年 6 月～9 月の檜洞山における各ガス成分濃度

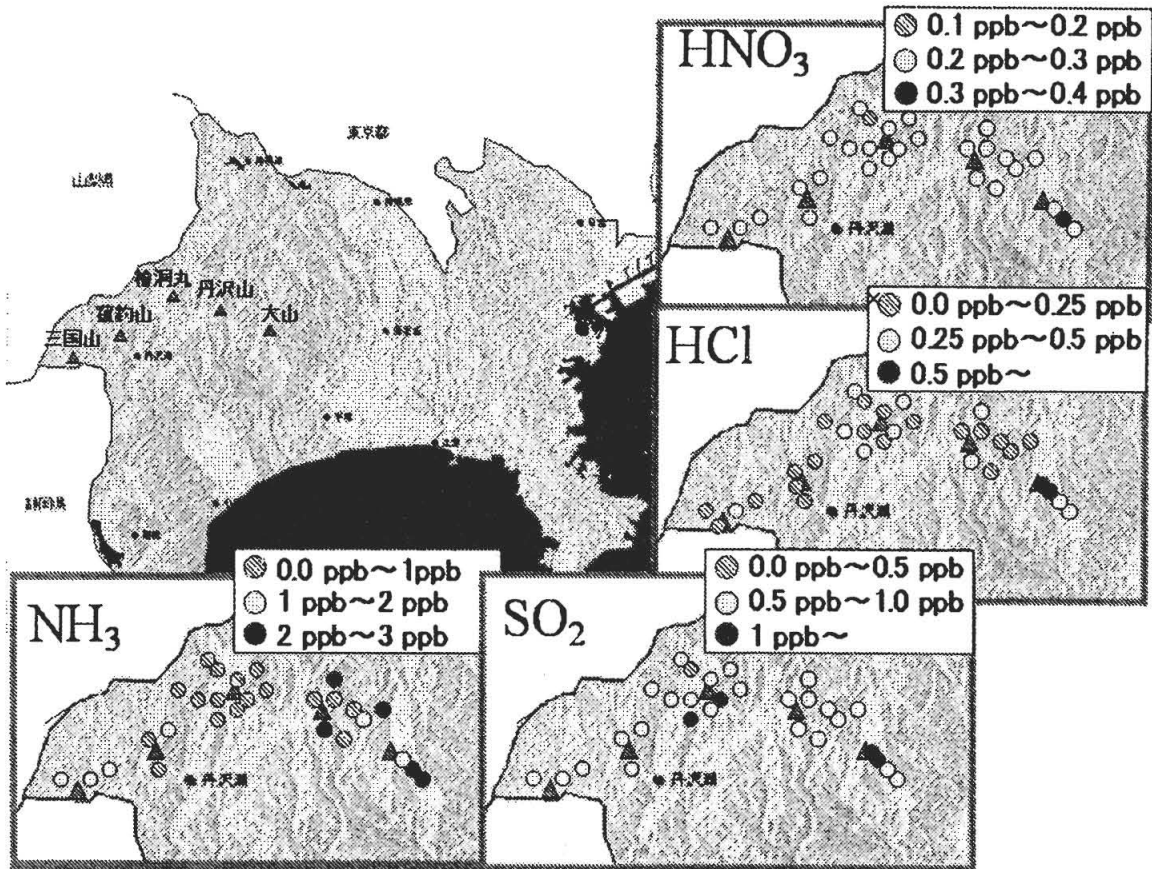


図 2.12 丹沢山塊における各ガス成分の濃度

経年的に減少している。NO<sub>x</sub>も経年的に減少しており、NO<sub>x</sub>から二次的に生成されるガス成分である HNO<sub>2</sub>も同様に経年的に減少している。HNO<sub>3</sub>も NO<sub>x</sub>から生成するガス成分だが、NO<sub>x</sub>が経年的に減少しているにも関わらず経年的に増加している。2006 年も夏季に横浜でかなりの高濃度を示した。SO<sub>2</sub>は横浜では減少傾向、大山では三宅山の噴火により 2000 年に濃度が増加したがそれ以降は僅かずつだが減少傾向である。HCl に関しては横浜、大山ともに明瞭な変化は示していない。例年、大山より横浜の方が各ガス成分とも高濃度を示しているが、HNO<sub>3</sub>を除いて、どのガス成分も経年的にその差が小さくなっている。

丹沢山系における各ガス成分濃度を測定した結果では、丹沢山塊全体において大気汚染物質の濃度は大山とほぼ同レベルであるといえる。また、丹沢山塊での濃度はわずかながら南東側が高いが、これらのことは丹沢山塊

の南東斜面のみブナ林の激しい衰退が起こっていることと対応していない。丹沢山塊のブナ林の衰退への大気汚染の影響の沈着量に斜面依存性のある霧などが関与していると考えられる。

## 2.2 粒子状物質

### 2.2.1. 緒言

大気中の粒子状物質（エアロゾル）は発生機構により、ガスから新たに生成し、個数濃度分布の大部分を占める小粒子群(Nuclei mode)、これらの粒子が凝縮および凝集作用により短時間で移行した中間粒子群(Accumulation mode)、機械的分散による大粒子群(Mechanical mode)に分類できる。

また、エアロゾルの質量(体積)濃度分布は粒子の発生機構や消滅機構の違いにより粒径 $2\mu\text{m}$ 付近を境に二つの極大値を持つ二山分布を示す。極大値が粒径 $0.3\mu\text{m}$ 付近のピークは主に中間粒子群からなり、 $6\mu\text{m}$ 付近のピークは主に大粒子群からなる。このことから、粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の粒子を微小粒子(fine particle)、 $2\mu\text{m}$ 以上の粒子を粗大粒子(coarse particle)という。

エアロゾルは発生源によって自然起源粒子および人為起源粒子に分類される。さらに、その生成過程によっても区別され、発生源から微粒子として放出されたものを一次粒子、大気中での化学反応により生成したものを二次粒子と呼ぶ。主に一次粒子は粗大粒子を、二次粒子は微小粒子を構成している。

本章で分析対象とした粒子状物質の成分は、二次生成イオン成分、炭素成分、土壌成分、海塩成分、金属成分に大別される。以下にその特徴を示す。

### ○イオン成分

年間を通して多くみられる成分は $\text{NH}_4^+$ および $\text{SO}_4^{2-}$ イオンである。アンモニウム塩は大気中でアンモニア( $\text{NH}_3$ )ガスと硝酸ガスや硫酸ミスト( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )などとの中和反応を経て生成される。 $\text{SO}_4^{2-}$ の生成は燃焼、海塩、大気中での $\text{SO}_2$ の気相酸化、大気中での $\text{SO}_2$ と他の粒子との反応、大気中での $\text{SO}_2$ 以外のガス状硫黄化合物の酸化の5種類がある。硫酸塩の寿命は長く、降水の酸性化、光の散乱および視程にも影響を及ぼす。また、硫酸ミストの大

気中濃度は雲や霧の酸性化において重要となっている。硝酸塩もエアロゾルの重要な成分である。大気中に浮遊する硝酸塩粒子はすべて硝酸(ガス)と他の粒子との反応、または硝酸と他の気体成分との反応の結果生じた生成物の粒子化により生じたものであり、発生源から直接に硝酸塩粒子として排出されたものはほとんどない<sup>8)</sup>。

### ○炭素成分

炭素質粒子は元素炭素(EC:Elemental Carbon)と有機炭素(OC:Organic Carbon)から成る。また、OCのうち特に水溶性のものを水溶性有機炭素成分(WSOC:Water Soluble Organic Carbon)と呼ぶ。この他に無機炭素(IC:Inorganic Carbon)があり、これらの合計を全炭素(TC:Total Carbon)という。

OCは微小エアロゾルの大部分を占めており、自然起源のものには土壌粒子中の有機物、植物の葉の表面からのワックス粒子、花粉や孢子、バクテリア類、さらに海塩粒子中に含まれる有機物がある。一方、人為起源には化学工業過程、石油精製過程および自動車排ガスやこれらから放出された揮発性有機化合物の大気中での粒子化がある。また、ECは主にすす粒子として存在し、その一部に発がん性が確認されている多環式芳香族炭化水素を含んでいるため、人体の健康にも大きく影響する成分である。しかし、エアロゾル中のWSOCのタイプとその量はあまり知られていない。例えば糖はWSOCを構成する成分だが微小、あるいは粗大粒子領域に濃度の最大値を持つさまざまな粒径分布を示すことが報告されている<sup>9)</sup>。

### ○土壌粒子

土壌粒子は、土壌中の粒子が風によって舞い上がり地面に落下するとき他の土壌粒子と衝突して微細化した後、風により輸送される。非常に小さい粒子はロンドン・ファンデルワールス力により地表の物体に付着して風に

よって揺り動かされず、また非常に大きい粒子も重いため動かされにくく、半径 40~50  $\mu\text{m}$  の粒子が風に最も動かされやすいといわれる。この粒子が地表面の他の粒子と衝突し、その際に相手の粒子の表面が破碎されて半径 1~10  $\mu\text{m}$  の粒子(シルト粒子)を生成して跳ね上げる。シルト粒子の化学組成は、おおよそ Si : 26%、Al : 8%、Fe : 4%、Ca : 1.4%、K : 1.4%、Na : 0.6%、Mg : 0.5%であるが、発生源土壌によりかなりの違いがみられる。

#### ○海塩粒子

海塩粒子の生成は、波頭の破碎などの際に海水中に巻き込まれた空気により生じた泡が、海面で破裂することにより引き起こされる。生成される粒子のうち、質量比にして 90%以上は粗大粒子領域であり、微小粒子領域は 10%以下であると見積もることができ、海塩粒子はほぼ粗大粒子領域に属するものであると言える。なお、海塩粒子の主な成分としては Na、Mg、Cl、K がある。

#### ○人為起源金属成分

重金属類の発がん性や変異原性などは同一金属でも化合物の種類によって大きく変化する。現在のところ、大気中の金属類についてはその化学形態が明らかになっていないので、今後検討していく必要がある<sup>10, 11)</sup>。

大気中のエアロゾルは地表面(土壌、森林、草木、水面、建築物表面等)へ輸送され除去される。雨や雪などの降水現象を伴って地表面に除去される現象を湿性沈着(wet deposition)、雨などを伴わずに乾いた状態で起こる沈着を乾性沈着(dry deposition)とよぶ。

また、エアロゾルの湿性沈着過程は二つに分けられる。ひとつは、雲のような微小水滴が形成される過程で水滴に取り込まれて気相から除去される雲内洗浄過程(rainout)であり、もうひとつは、雨水や雪が上空から落下

する際に取り込まれる雲底下洗浄過程(washout)である。前者のほうが汚染物質の長距離輸送に関係が深い。エアロゾルと雲粒子とは何度か交換しながら、 $\text{NO}_3^-$ や $\text{SO}_4^{2-}$ を含む降水となり、また途中で一部は $\text{NH}_4^+$ などのアルカリ性物質で中和されて、地上に降下する<sup>12, 13)</sup>。

本研究では、横浜および森林衰退が問題となっている丹沢大山(阿夫利神社下社)において大気エアロゾルを採取分析した。分析結果を様々な気象要因と比較検討することにより、濃度支配要因の解明を行うとともに、地域特性や季節変動による大気エアロゾルの化学組成の挙動の解明を行った。

#### 2.2.2. 大気エアロゾルの採取および分析方法

##### 2.2.2.1. 試料の採取方法

大気エアロゾル試料採取は、ガス成分と同様に、横浜のほぼ中心に位置する神奈川大学(7号館屋上)および丹沢大山の阿夫利神社下社にて行った。

大気エアロゾル試料は、横浜および大山にて1週間ごとに吸引流量 20 L/min に設定したニールインパクト(東京ダイレック社製 NL20 型)を用いて 2  $\mu\text{m}$  以下、2~10  $\mu\text{m}$ 、10  $\mu\text{m}$  以上の粒径別に採取した(経週採取)。また、横浜でのみ年に何回か、6 または 12 時間ごとに1週間、吸引流量 1000 L/min に設定したハイポリウムエアーサンプラー(柴田科学株式会社製 HV-1000F)を用いて粒径 10  $\mu\text{m}$  以下の粒子を採取した(経時採取)。

大気エアロゾル捕集用フィルターは石英繊維フィルター(経週採取では東洋濾紙社製 QR100, 47 mm  $\phi$  および Pallflex 社製 2500QAT, 47  $\times$  20 mm  $\phi$ 、経時採取では東洋濾紙社製 QR100, 203  $\times$  254 mm)を用いた。

フィルターは試料採取前に塩化マグネシウム 6 水和物と超純水を 1 : 2(重量比)の割合で混合した溶液を設置したデシケーター(室温、



相対湿度 50%)内に 24 時間以上放置し、その後 0.01 mg まで測定可能な電子天秤を用いて秤量した。また、試料採取後のフィルターは、採取前と同様のデシケーター内に経過試料では 48 時間以上、経時および経日試料では 24 時間以上それぞれ放置して採取前と同条件にした後、フィルターの質量を測定した。採取前後のフィルター質量の差からエアロゾルの質量を求めた。

質量測定後のフィルターのうち経過試料は 1 枚ごとにペトリ皿に入れ、経時試料はフィルターを試料面が内側になるよう二つ折りにして、それぞれビニル袋で密封し-20 °C 以下で冷凍保存した。

溶存態成分の分析においては、いずれの採取フィルターもセラミックはさみを使用して四分の一に切り取り、超純水 50 ml を加えて 1 時間超音波抽出を行った後、孔径 0.45 μm のメンブランフィルターを用いて吸引ろ過した。各イオン成分はイオンクロマトグラフ、水溶性炭素成分は全有機炭素計を用いて分析した。

なお、抽出後に分析まで長期保存する場合、イオン成分試料は冷蔵保存、水溶性炭素成分試料は冷凍保存とした。

全量元素の分析においては、セラミックはさみを使用して経過試料フィルターは四分の一、経時および経日試料フィルターは 40×40 mm に切り取り、逐次型蛍光 X 線分析装置を用いて 21 元素(C、Al、P、Ti、Fe、Cu、Zn、Pb、Na、Mg、S、K、Ca、V、Cr、Mn、Co、Ni、Sr、Cd、Ba)を分析した。金属成分の検量線はフィルターケーキ法および点滴濾紙法により調製した試料を用い、炭素成分の検量線はポリマーシートを用いて作成した。

また、炭素成分を EC と OC に分けて分析するため、21 元素を測定したフィルターをデシケーター(室温、相対湿度 50%)内で 24 時間以上放置した後に質量測定し、340 °C に設定した電気炉にて 4 時間加熱処理を施し、再び逐次型 X 線分析装置を用いて炭素成分のみ分析

した。分析後のフィルターは、加熱前と同様のデシケーター内で 24 時間以上放置した後に質量測定を行った。ここで、未処理で検出された炭素成分を TC、加熱処理後に検出された炭素成分を EC、TC と EC の差を OC とした。

なお、全量元素は分析時まで冷凍保存した。

本研究で用いた分析装置とその分析条件を以下に示す。

#### 2.2.2.2. 分析方法

試料の分析に用いた装置と分析条件は次の通りである。

pH メーター(東亜電波工業 pH メーター HM-60S)

導電率計(京都電子 デジタル導電率計 CM-117)

イオンクロマトグラフ(DIONEX DX-120)

○陰イオン( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ )

カラム:DIONEX IonPac AS12A、ガードカラム:DIONEX IonPac AG12A、サプレッサー:DIONEX ASRS-ULTRA 4 mm、溶離液:0.3 mM  $\text{NaHCO}_3$  + 2.7 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、流量:約 1.3 mL/min、サンプルループ:150 μL

○陽イオン( $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ )

分離カラム:DIONEX IonPac CS12A、ガードカラム:DIONEX IonPac CG12A、サプレッサー:DIONEX CSRS-ULTRA 4 mm、溶離液:20 mM メタンスルホン酸、流量:約 1 mL/min、サンプルループ:50 μL

全有機炭素計(島津製作所 TOC-500)

TC 検量線溶液:フタル酸カリウム水溶液、IC 検量線溶液:炭酸水素ナトリウムおよび炭酸ナトリウム水溶液、サンプル注入量:TC 測定時 53 μL、IC 測定時 133 μL、測定回数:3 回(最大 5 回)

逐次型蛍光 X 線分析装置(島津製作所 LAB CENTER XRF-1700)

試料ホルダー:テフロン製、試料の測定範囲

(経過試料) :  $\phi$  3 mm (粗大粒子) および  $\phi$  10 mm (微小粒子)、試料の測定範囲 (経過および経過試料) :  $\phi$  30 mm

<各元素の測定条件> 電圧: 40 V、電流: 95 mA、測定時間: 40 sec (C、Al、P、Ti、Fe、Cu、Zn、Na、Mg、S、K、Ca、V、Cr、Mn、Co、Ni、Sr、Cd、Ba) あるいは 100 sec (Pb)

炭素の標準試料: 炭素含有量 (wt%) 既知のポリマーシート 3 種類 (テフロン、ポリエステル、ポリエチレン)

金属イオンの標準試料 (フィルターケーキ法)<sup>14)15)</sup>: Fe、Mn、Zn、Pb、Cu、Ni の標準原液 (原子吸光分析用標準試薬 1000 ppm) 10~1000  $\mu$ L を超純水 (比抵抗値 18.3  $\Omega$ cm 以上) で希釈した標準試料溶液 0.1~30  $\mu$ g に 0.4 mL の Co (原子吸光分析用標準試薬 1000 ppm) 400  $\mu$ L を共沈剤として加え、金属総量を 400~500  $\mu$ g とした。これを 2 mol/L 酢酸ナトリウム溶液を用いて pH 7~8 に調整し、2%DDTC 溶液 20 mL を加えて 30 秒間超音波照射を行い、その後 40 分間室温放置により沈殿を熟成させた。沈殿物は孔径 0.45  $\mu$ m のメンブランフィルター (東洋濾紙社製) で吸引ろ過し、底部にシリカゲルを入れたデシケーター内で約 1 日乾燥させた。また、V、Cr、Co の標準原液 (原子吸光分析用標準試薬 1000 ppm) 10~200  $\mu$ L を超純水で希釈した標準試料溶液 0.1~2  $\mu$ g に 0.4 mL の 1000 ppm 鉄イオン溶液 (原子吸光分析用標準試薬) 400  $\mu$ L を共沈剤として加え、金属総量を 400~500  $\mu$ g とした。これを 2 mol/L 酢酸ナトリウム溶液を用いて pH 3.9~4.0 に調整し、2%DDTC 溶液 20 mL を加えて 30 秒間超音波照射を行い、その後 40 分間室温放置にて沈殿を熟成させた。沈殿物は孔径 0.45  $\mu$ m のメンブランフィルター (東洋濾紙社製) で吸引ろ過し、底部にシリカゲルを置いたデシケーター内で約 1 日乾燥させた。

金属イオンの標準試料 (点滴濾紙法)<sup>16)17)</sup>: Al、P、Ti、Na、Mg、Ca、Sr、Ba、Cd の標準原液 (原子吸光分析用標準試薬各 1000 ppm) を超純水で希釈した標準試料を孔径 0.2  $\mu$ m のメン

ブランフィルター (東洋濾紙社製) の中央部に 5~40  $\mu$ L 滴下した後、底部にシリカゲルを入れたデシケーター内で約 1 日乾燥させた。

<データのまとめ方>

以上の操作により得られた測定値は、以下の式を用いて大気中濃度に換算した。

大気中濃度 (nmol/m<sup>3</sup>) = 1000CV/ML

大気中濃度 (neq/m<sup>3</sup>) = 価数  $\times$  1000CV/ ML

エアロゾル質量濃度 (PM) ( $\mu$ g/m<sup>3</sup>) = Mw/L

Mw : フィルター上粉塵質量 ( $\mu$ g)

C : 試料溶液濃度 (mg/L)

V : 抽出液量 (mL)

L : 吸引体積 (m<sup>3</sup>)

M : 分子量 (g/mol)

## 2.2.3. 結果と考察

### 2.2.3.1 経年変化

図 2.13 に横浜および大山における  $d < 2 \mu$ m、 $2 < d < 10 \mu$ m のエアロゾルのイオン成分濃度と PM の経年季節変化 (1999~2005 年) を示した。横浜と大山の質量濃度、微量金属濃度および溶存成分濃度を比較すると、微小粒子では横浜のほうが高濃度を示した。これは、横浜の方が都市部の人為起源の影響を強く受けているため、大山は発生源から離れていることに加え、エアロゾルが樹木に沈着し除去されやすいためと考えられる。Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>といった自然起源由来の成分は粒径  $2 < d < 10 \mu$ m の領域で多くみられた。また、人為起源由来である NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> は両地点とも両方の粒径領域で多く検出された。

また、図 2.14 には横浜における硝酸成分濃度の経年季節変化 (1999~2005 年度) を示した。NO<sub>3</sub><sup>-</sup> は気温が高くなると NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 粒子が構成ガス成分から生成しにくくなるため、冬季に増加した。なお、PM や NH<sub>4</sub><sup>+</sup> には明瞭な経年変化は見られなかった。さらに、両地点で粒径  $2 \mu$ m 以下の領域におけるエアロゾル中の NO<sub>3</sub><sup>-</sup> は漸減傾向を示した。これは、T-NO<sub>3</sub> (全

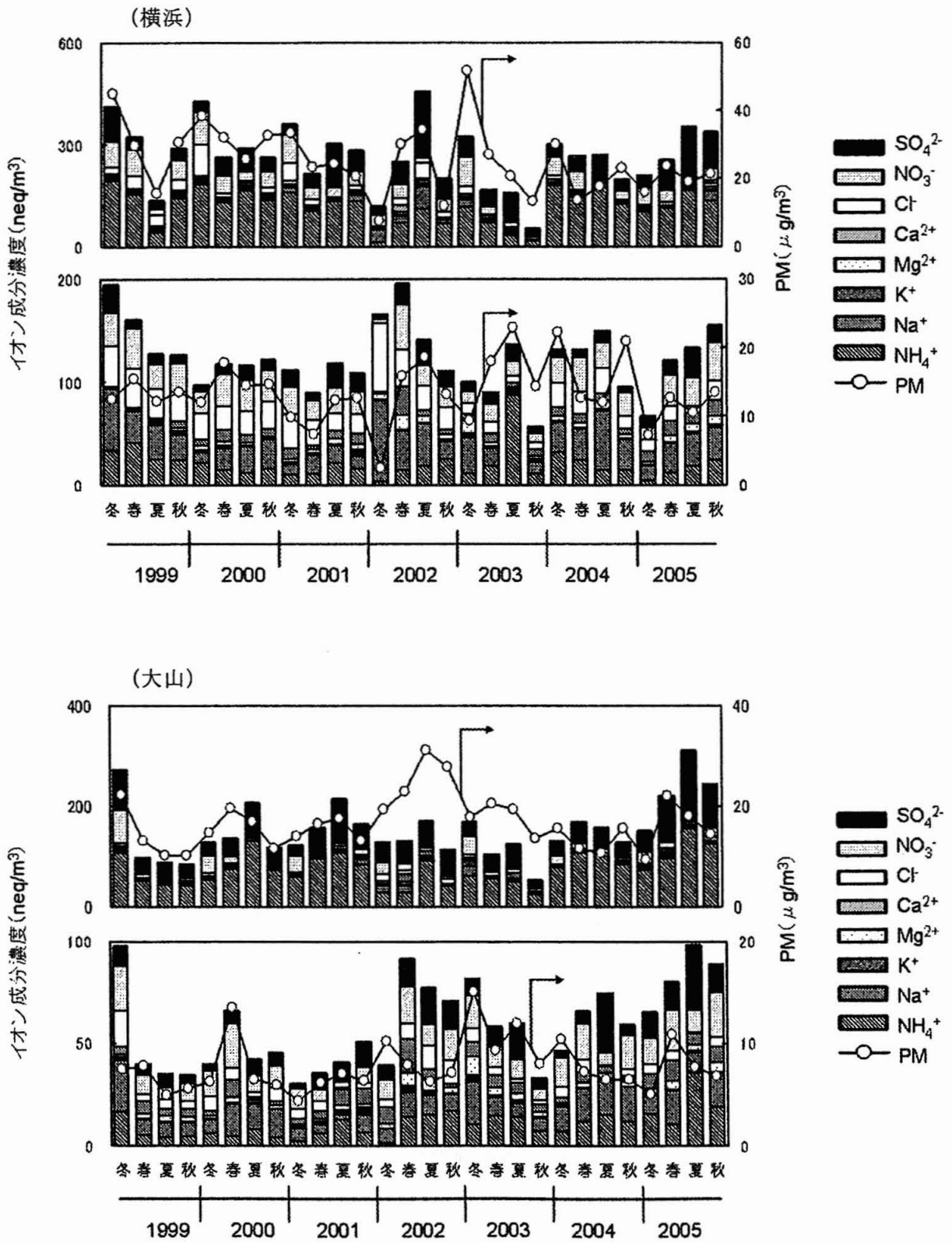


図 2.13 横浜と大山におけるエアロゾル中イオン成分濃度の経年季節変化

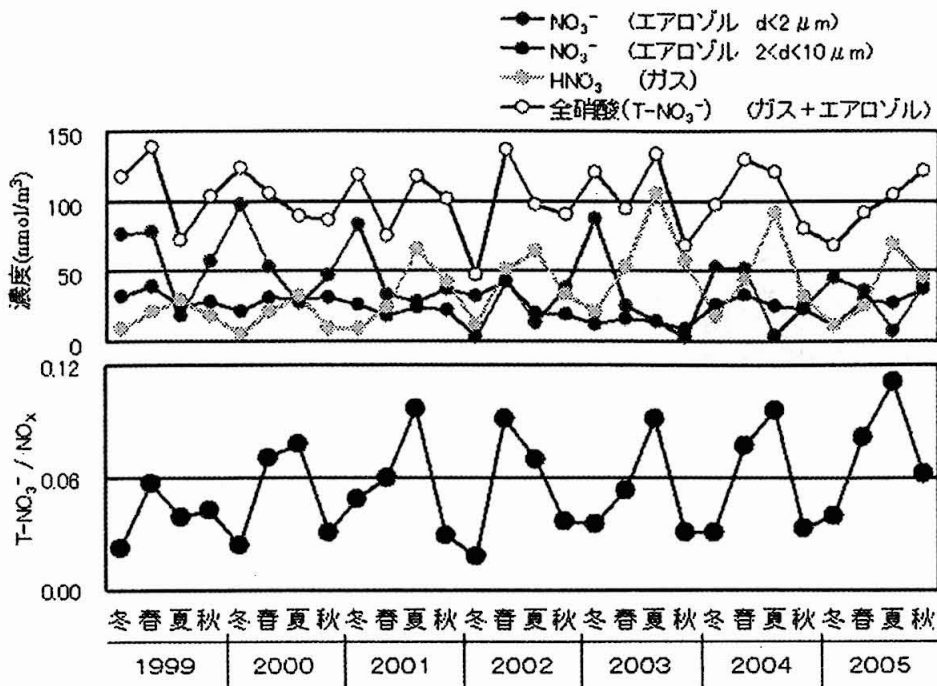


図 2.14 横浜における硝酸成分濃度の経年季節変化

硝酸(エアロゾル+ガス)濃度が変化していないにも関わらず、 $\text{HNO}_3$  ガス濃度が増加する傾向がみられることから、硝酸成分の存在形態がエアロゾルからガス側にシフトしていると言える。

### 2.2.3.2. 季節変化

図 2.15 に横浜及び大山における粒径  $2 \mu\text{m}$  以下、 $2 \sim 10 \mu\text{m}$  のイオン成分濃度、PM の季節変化を示した。横浜では冬季、大山では春季から夏季にかけてエアロゾル質量濃度および各成分濃度の増加が見られた。この理由として、横浜では冬季の風系による関東平野からの汚染物質の移流および低温によるアンモ

ニウム塩濃度の増加の寄与が大きいことが考えられる。また、大山では気相 - 液相酸化による  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  の生成が夏季に大きくなることが寄与している。PM はまた、風速が高く土壌粒子が巻き上がりやすい春季に高濃度を示した。また、どちらの採取地点でも粒径  $2 \mu\text{m}$  以下の PM が高濃度を示した。これは、粒径  $2 \mu\text{m}$  以下の領域に多い人為起源エアロゾル

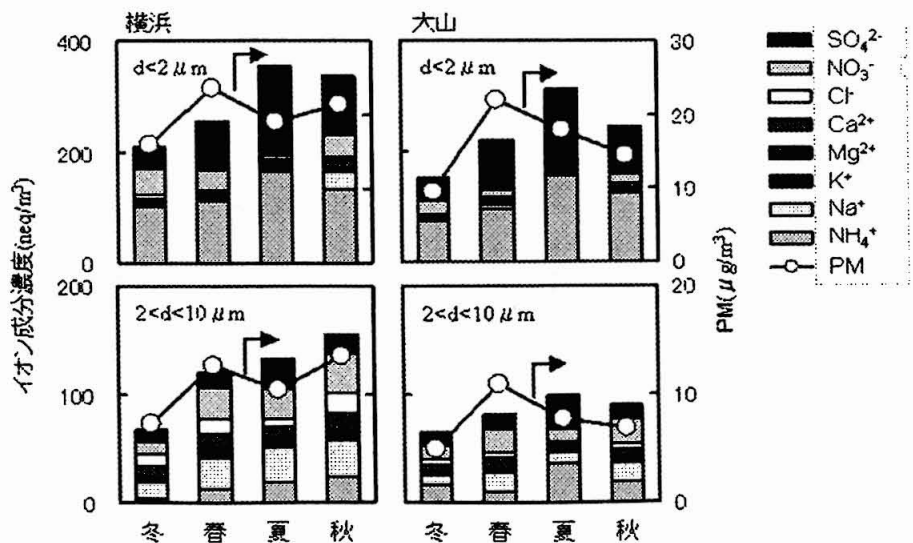


図 2.15 横浜と大山におけるイオン成分濃度および PM の季節変化



の大気環境に与える影響が大きいことを示している。イオン成分においては、 $\text{SO}_4^{2-}$ が光化学反応の活発な夏季に増加したが、 $\text{NO}_3^-$ は夏季に減少した。これは特に微小粒子で見られ、高温による $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 粒子の生成抑制によると考えられる。また、 $\text{NO}_3^-$ はどちらの粒径範囲においても横浜で多く検出された。横浜では海塩起源の $\text{Na}^+$ や $\text{Cl}^-$ がより高い濃度を示した。

### 2.2.3.3. 経時変化

図 2.16 に 2005 年 6 月に行った観測におけるエアロゾル中成分濃度および PM と気温、相

対湿度の経時変化を示した。①、②、③はそれぞれ 7:00~13:00、13:00~19:00、19:00~7:00 のエアロゾル採取時間帯を表す。また、降雨が観測された時間帯は図の背面に網掛けをして示した。大気エアロゾルの全質量濃度、各微量元素成分濃度、炭素濃度およびイオン成分濃度は産業活動の活発な昼に高濃度、夜間に低濃度を示した。また、多くの成分は降雨後に減少がみられた。イオン成分は主に人為起源である  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  で構成されていた。 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  粒子が比較的多く存在していたと考えられる。 $\text{NH}_4^+$  と  $\text{NO}_3^-$  は②の期間に減少し

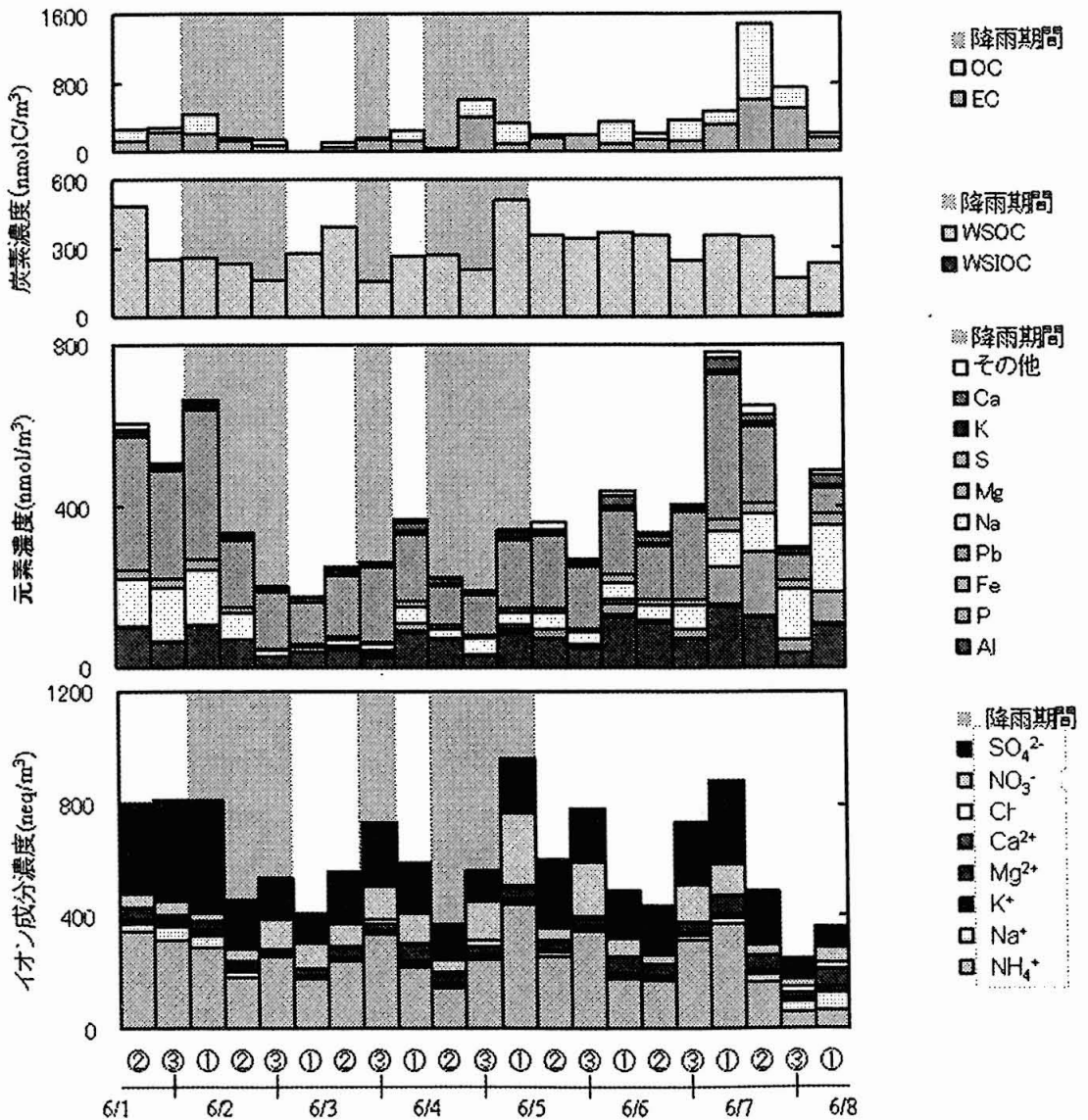


図 2.16 6 月のエアロゾル中成分濃度の経時変化

た。これは、日中に気温が上昇して  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  が生成しにくくなったことによると考えられる。金属元素成分の主要成分は Al、Na、S であった。また、金属元素成分の総量は SPM 濃度と同じ傾向を示すが各成分の存在比率は試料によって大きく異なっており、各起源の寄与が一定でないことがわかる。水溶性の炭素成分については、ほとんどが水溶性有機炭素 (WSOC) で占められており、水溶性無機炭素 (WSIOC) の寄与は小さい。EC が OC とほぼ同じ濃度で検出されており、自動車排ガスなど一次的な起源の寄与が大きいことが示唆されるが、EC と OC の測定値は信頼性が低く、今後さらに検討していく必要がある。

#### 2.2.4. まとめ

本研究では、エアロゾル中のイオン成分濃度、炭素成分濃度および微量元素濃度の濃度支配要因の解明を行った。

横浜と大山の両採取地点におけるエアロゾルの PM は粒径  $2\mu\text{m}$  以下の領域で高くなった。これは、粒径  $2\mu\text{m}$  以下の領域では人為起源が大きな影響を与えているためで、この領域における人為起源由来のイオン成分も粒径  $2\sim 10\mu\text{m}$  の領域に比べて高濃度を示した。また、両採取地点で  $\text{SO}_4^{2-}$  が夏季に、 $\text{NO}_3^-$  が冬季に増加するといった季節変化も見られた。これは、夏季に光化学反応により  $\text{SO}_2$  から  $\text{SO}_4^{2-}$  が生成されることと、高温により  $\text{NO}_3^-$  がエアロゾルではなくガスの形態をとることが考えられる。さらに、 $\text{NO}_3^-$  は経年的に漸減傾向が見られ、 $\text{NO}_3^-$  の存在形態が経年的に、エアロゾルからガス側にシフトしていると言える。

経時変化では、ほとんどの成分は日中の産業活動を受けて増加していたが、気温などの気象要因などにより逆に日中に減少する成分があった。

## 2.3. 大山の酸性霧

### 2.3.1. 緒言

霧とは大気中の水蒸気が凝結してできた多数の水滴が浮遊して水平方向の視程が 1km 以下になる現象であり、大気中の水蒸気が過飽和になることにより生成される。地表面に接しているものを霧、地表から離れたものを雲とよぶが、大山のような山間部では必ずしもその区別は明確でない。霧には発生機構の違いがあり、大きく分けて、空気が冷却されることによって発生する霧と空気に外からの水蒸気が余分に加わることにより発生する霧がある。これらの代表的な霧についていくつか示す。

○滑昇霧…湿った気塊が山斜面に沿って上昇するとき、断熱冷却により露点に達して発生する霧。

○放射霧…地表面の空気が放射冷却よりできる霧であり、夜に晴れて風の弱い時にできやすく、盆地で起こりやすい。

○移流霧…暖かく湿った空気が低温の地表面に流入したとき、下から冷却され生じる霧。

○混合霧…暖かい湿った空気と冷たい空気が混合し、水蒸気が過飽和になり生じる霧。

○蒸気霧…暖かい水面上に冷たい空気が流れ込み、急激に冷やされ生じる霧。

○前線霧…前線に伴って発生する霧。

雨が pH3 以下になることは近年ではまれであるが、霧の pH 値は低く、われわれのフィールドである丹沢大山でも毎年、pH3 以下の霧が出現している。雨と霧の pH の違いは物理的特性の差異が原因である<sup>18)</sup>。霧の pH 値が低くなるのは、(1)水分量が小さいため、大気中に同じ量の汚染物質があっても濃度が高くなること(雨の水分量は 0.1~1 g/m<sup>3</sup>、霧の水分量は 0.02~0.2 g/m<sup>3</sup>)、(2)液滴径が小さいために単位体積当たりの表面積が大きく汚染物質を吸収しやすいこと(雨の液滴径は 0.4~4 mm、霧の液滴径は 0.01~0.05 mm)、(3)

霧は地表近くで発生するため大気中汚染物質濃度が高いこと、による。

塩濃度と酸性度の高い霧は、森林の樹木の葉に直接的な影響を及ぼすことが考えられる。樹種にもよるが多くの植物は pH3 以下の液に触れると障害が出るということが知られている<sup>19)</sup>。霧の影響はしかしそれだけではない。霧の出た山中を歩くと、雨は降っていないのに、樹木の下だけ雨滴が落ちてくるのを目にすることがある。これは風に乗って運ばれた霧液滴が樹木の葉に付着し、それが成長して流れ落ちたものである。この現象は一般に樹雨(きさめ)あるいはオカルト降水と呼ばれる。図 3 に、北米における樹雨の短期間測定値に基づく年間降水量の予測値を示すが、標高の高いところで霧の発生頻度が高くなると樹雨による年間降水量は 1500 mm を越えることがある<sup>20)</sup>。このような場合は植物への直接影響にとどまらず土壌にも大きな影響を与えることが予想される。

霧水成分の化学組成はその採取場所に応じた特徴が見られる<sup>21)</sup>。霧水の酸性化には、現在わが国では一般に硝酸ガスの寄与が大きい<sup>22)</sup>。一方、立山のような比較的海岸に近い地域では Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>のような海塩起源成分の占める割合が大きい<sup>23)</sup>。檜洞丸では、雨水の pH は 4.4~5.2 であり、採取場所や季節によるイオン濃度の違いが見られないのに対し、霧水では、どの斜面で採取したかとか、季節によって、濃度の違いが顕著であり、pH4 未満となることも多いことが報告されている<sup>24)</sup>。

雨の試料の採取は比較的容易であり、わが国ではろ過式採取器が使われることが多い。これによるなら採取は容易で電源も不要であり、微生物の試料への侵入をある程度防ぐことができるので雨水成分の分析までの保存期間における濃度変動を抑制できる。これに比して霧の採取は大変困難である。図 2.17 に霧の採取装置を 2 例示す。(a)はアクティブ霧採取装置と言われるものであり、常時、センサー一部で空気を吸引し、霧が発生して空気中に

細かな液滴が浮遊するようになるとこの液滴がセンサー部に付着し、これが電氣的信号となって、ファンにスイッチが入る。このファンにより吸引した空気中の液滴はテフロン線を張ったネットに衝突して付着することによって空気と分離される。雨が降っているだけではセンサーは働かないし、降水時に霧が発

生したときも雨の液滴は空気と一緒にファンにより吸引されることはないので、霧の液滴のみが採取される。液滴はテフロン線上で成長し、ついには線を伝わって流れ、分液漏斗に一定量溜まると栓が開いて冷蔵庫内のボトルに液が入る。さらに漏斗に溜まった液は一杯になると次のボトルに入る。霧が晴れるとセンサー上の液滴が消滅するのでファンは停止する。これらの時間は全てコンピューターに記録される。一方、(b)はパッシブ霧採取装置であり、空気を吸引せず自然の風を利用して液滴をテフロン線に衝突させて採取している。この採取装置には電源が不要であるが、風が吹かないときの霧の採取効率はやや低い。ここに示した採取装置では、数 $\mu\text{m}$ ～数 $10\mu\text{m}$ の液滴径をもった霧液滴が同時に採取されるが、霧液滴への大気汚染物質の吸収や液滴内での反応はその液滴径によって異なるので、霧液滴径毎の化学組成の違いを明らかにすることは重要である。カリフォルニア州デービスで Collett らは 5 段霧水採取器を用いて放射霧を観測し、液滴径が小さいほど主要イオン濃度が高くなると報告している<sup>25)</sup>。また、霧発生前後の粒径別エアロゾル測定により、霧イベント中に微小粒子濃度の上昇と粗大粒子濃度の減少を示すことを明らかにしている<sup>26)</sup>。

霧による大気汚染物質の取り込み機構を明らかにすることは重要である。秋田八幡平では因子分析と後方流跡線を用いて検討している。Adzuhata らは大気汚染物質の起源として 3 つの因子 (A:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , B: 酸 ( $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ), C: 海塩) を抽出した。因子分析と 850 hPa での 72 h 後方流跡線を組み合わせると、各因子の寄与は空気塊の輸送経路によって変化することが分かったと報告している<sup>27)</sup>。

当研究室では 1988 年より丹沢大山で発生する霧水について観測を続けてきた。標高とともに霧の発生頻度は上昇し、山頂付近では一年の 40% 以上が霧で覆われていた。丹沢大山で発生する霧水のうち pH3~4 の霧の発生

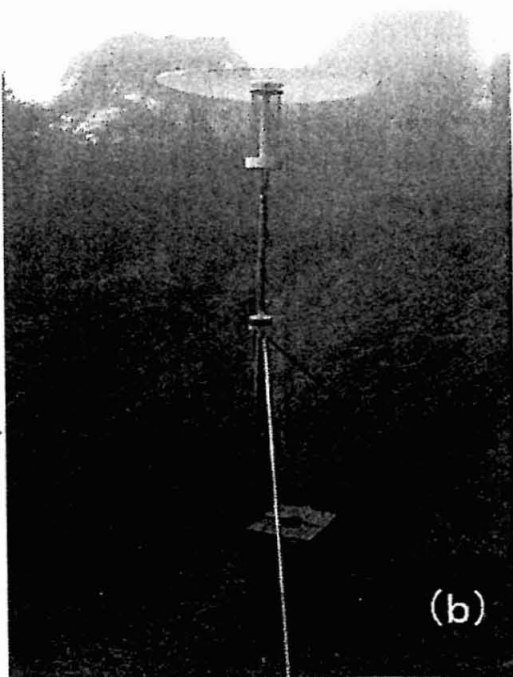
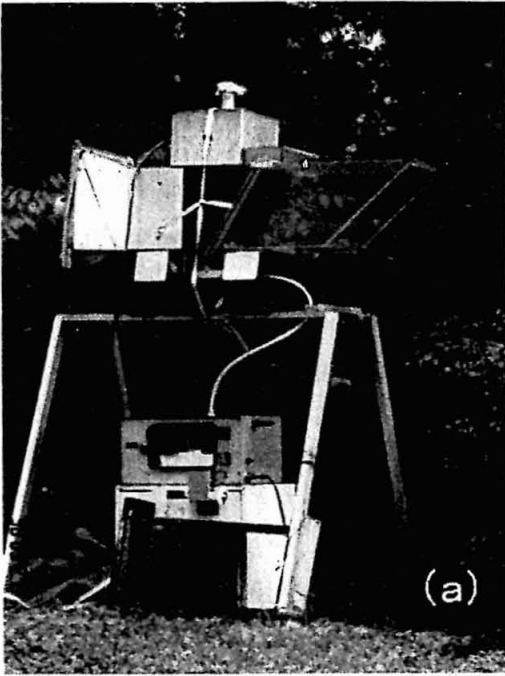


図 2.17 霧の採取装置

頻度が高く、pHが低くなるにつれて霧水内成分濃度が上昇している。これまで観測された最もpHの低い霧は、1994年に発生したpH1.95の霧であり、その主成分は塩酸であった<sup>28)</sup>。

霧の組成の支配要因として霧の最下点(霧底)の位置の変化が重要であることが明らかになっている。霧底はある場所の大気が断熱膨張して露点に達する標高として次のヘニングの式により計算される。

$$h(m) = 125 \times (T_0 - D_0) + h_0 \quad (2.3.1)$$

h: 霧底の標高(m)

h<sub>0</sub>: 麓の標高(m)

T<sub>0</sub>: h<sub>0</sub>地点の気温(°C)

D<sub>0</sub>: h<sub>0</sub>地点の露点(°C)

このヘニングの式による算出は、観測値との間に正の相関はあるもののばらつきが大きく、一般に計算値のほうが高い値を示す。これは、山間部での森林樹冠からの蒸散のためである。そして、霧底とエアロゾル濃度の関係を見ると、エアロゾル濃度が高くなると霧の凝結核が増え、霧底がより低くなる傾向が見られた。これは、凝結核の増加により霧が発生し易くなったためと考えることができる。

霧底が採取地点に近づくと成分濃度が高くなる傾向が見られる。これは以下のように説明できる。大山の湿った気塊は谷を上昇する過程で露点以下になり霧が発生する。麓の湿度が増加すると標高の低いところから霧に包まれ、霧底の位置は低下する。霧底では、霧と平衡になる大気中汚染物質濃度が高いため霧水内成分濃度が高くなる。しかし、霧を含んだ大気が山の斜面に沿って上昇する過程で霧液滴は森林の樹冠に衝突して捕捉され、気塊は上昇に伴って温度がさらに低下して新たな水滴を生じる。新たに生じた霧水と平衡にある大気は霧底近くで霧水によって洗浄されているため、霧底から離れた標高の高い地点は清浄な霧となる。採取地点と霧底が接近すると採取地点に達するまでの間の洗浄効果の影響が低下するため、得られた霧水内成分濃度は高くなる<sup>29)</sup>。逆に霧底標高の低い霧ほど、

この洗浄効果のため採取地点での霧水内成分濃度が低くなる。このように霧底の位置は、霧水内成分濃度やその組成を大きく支配している。

山間部の霧は雨と同様に主要な降水現象であり、酸性霧の影響は各地で報告されている。しかし、霧の化学組成に関する研究は雨に比べてかなり遅れていた。これは、霧の頻繁な発生場所が山間部や沿岸部などであること、採取装置が雨のように簡便でなく採取が困難であることなどによる。

本研究のフィールドである関東平野南西部に位置する丹沢大山でも、酸性度の高い霧が頻繁に発生し、モミ原生林の立ち枯れが顕著に見られている。このモミの衰退に酸性霧の影響は大きいと予想されるが、霧水組成の支配要因など未解明の点が多い。そこで本研究では、大山に自動霧水採取装置とパッシブ霧水採取装置を設置し、継続的な霧水の採取を行い、霧水内溶存成分の濃度支配要因とその酸性化機構について検討した。また、霧の発生や化学組成への気象場や麓の大気汚染濃度の影響についても検討した。

### 2.3.2. 実験方法

霧水試料は、関東平野南西部に位置する丹沢山塊の東端、大山(標高1252m)の中腹に位置する大山阿夫利神社下社(標高680m)で採取した(図2.18)。なお、この採取地点は、伊

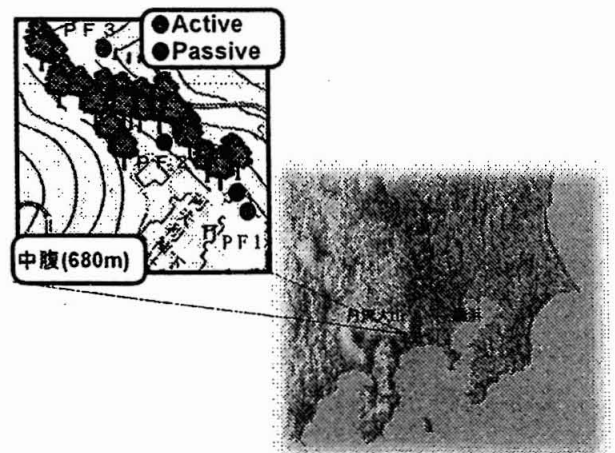


図 2.18 採取地点



勢原市街地の西北西 7km、相模湾の北 15km に位置している。この付近には京浜工業地帯を始めとする東京、横浜などの都市地域から放出された汚染物質が輸送されている。また、相模湾から近いことから海塩の影響も大きいと考えられている。

霧水は自動霧水採取装置(臼井工業社製 FWG800)とパッシブ霧水採取装置で採取した。自動霧水採取装置は、センサー部に常に大気を吸引しており、霧が発生するとセンサーが感知し、装置後部のファンが作動して大気を  $720 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  で吸引し始め、大気中の霧液滴を多数のテフロン線を縦に張ったネットと衝突させる。ネットに衝突した霧液滴は成長し、やがて自重によって落下し、装置下部冷蔵庫内のテフロン製ボトル(約 55 ml)に採取される。霧発生時刻、消滅時刻、及び試料が一定体積たまりターンテーブルが回転して次のボトルに移る時刻はコンピューターに記録される。この装置では最高 94 本のボトルがセット可能であり、これ以上は霧が発生したとしても採取されることなく装置は停止する。この装置の採取効率は、テフロン線と衝突する空気量を全吸引量で割った値で、0.829 とした。計算方法は文献に従った<sup>30)</sup>。

大山で採取された試料は、クーラーボックスに入れて研究室に持ち帰り、その日のうちに質量測定後、孔径  $0.2 \mu\text{m}$  のニトロセルロース製メンブランフィルター (ADVANTEC A020A025A 直径 25mm) で吸引ろ過し、冷蔵庫内(4°C)で分析直前まで保存した。

パッシブ霧水採取装置は直径 90 mm のテフロン製の円盤に直径 1 mm のテフロン製の細線 72 本を張り、雨を防ぐため直径 80 cm のプロピレン製の円盤を装着したものである。パッシブ採取装置は 3 地点に設置しており、それぞれ自動霧水採取装置横を PF1、森林内部を PF2、開けた谷部を PF3 とした。

霧発生と気象状況の関係を知るために、風向風速計を PF 3 の横の開けた場所に、降雨強度計を自動霧水採取装置の横に、さらに林内

雨をモニターするために降雨強度計を森林内部に設置した。また暗視カメラは、伊勢原市役所屋上に設置し、一時間毎に霧底を観測した。

#### <観測および分析装置>

試料は電気伝導度と pH を測定した後、主要イオンおよび溶存炭素の分析に供した。化学成分の分析にはエアロゾルの分析で用いた pH メーター、導電率計、イオンクロマトグラフ、溶存有機炭素計を用いた他、以下に示す観測装置を使用した。

霧水内の各イオン当量濃度はこれを求めるとともに、この値と霧水量を掛け合わせることで、大気中の単位体積当たりの成分濃度を表す大気負荷量を求めた。

#### ○ 暗視カメラ装置

カメラ部：超小型低照度 CCD ビデオカメラ IV-2400 (テクノポート社製)

記録部：デジタルスチルレコーダ DKR-700 (SONY 社製)

#### ○ 降雨強度

雨量計測装置 KADEC-PLS

転倒マス式雨量計(コーナシステム社製)

#### ○ 水位計

水圧式水位測定装置 KADEC21-MIZU-C(コーナシステム社製)

#### ○ 温度及び湿度

大山：サーモレコーダー ESPEC RS-10

伊勢原：伊勢原市役所一般観測局、谷戸岡公園(伊勢原市大住台)移動観測局より提供

#### ○ 大気汚染物質(SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、O<sub>x</sub>、SPM)

伊勢原市役所一般観測局より提供

#### ○ 風向風速計

大山(砂防ダム、富士見台、山頂)：IC カード式風向風速測定装置 KADEC21-KAZE-C(コーナシステム社製)



### 2.3.3 結果と考察

#### 2.3.3.1. 霧水の特徴

図 2.19 に 1988 年から 2004 年までに大山中腹で採取した霧水内成分濃度、 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比、pH と霧水量(LWC)の経年変化を示した。霧水試料と同地点(大山中腹)で採取された大山の  $\text{SO}_2$ 、HCl、 $\text{NH}_3$  ガス濃度、麓の大気汚染の経年変化もあわせて示した。1990 年以前は霧の多い時期だけ試料を採取していたので 1991 年以降を見ると、年によっては平均的な霧水量(LWC)が少なく、このような年は霧水内成分の平均濃度も高くなった。大山で大気汚染状況の測定を開始した 1993 年以降、二酸化硫黄濃度は減少を示し、硝酸ガス濃度には大きな変化は見られなかった。このため、霧水中に硝酸の占める割合が増加していたが、2000 年の三宅島雄山の噴火以降、大山の二酸化硫黄濃度が増加し、霧水中硫酸イオン濃度が増加し、pH も低下した。そのため霧水成分中の硝酸の占める割合が最近では減少している。1997 年の暗視カメラの設置以降で見ると霧発生頻度も

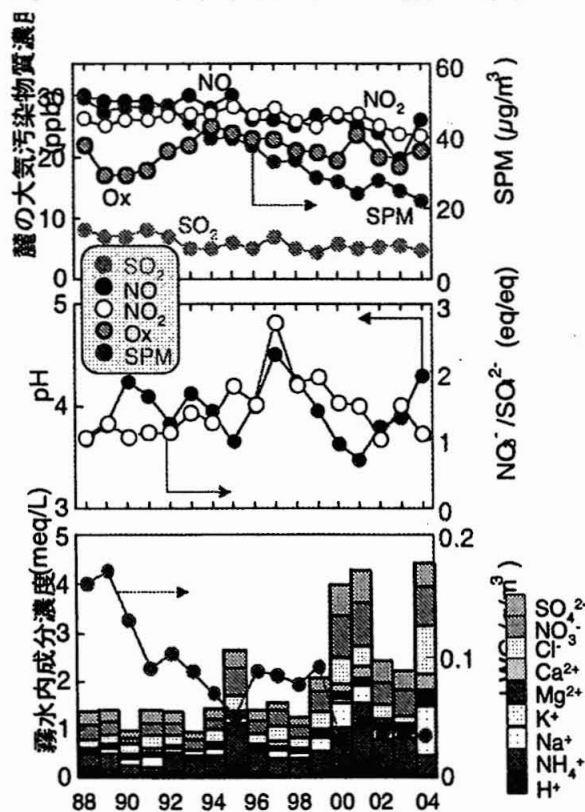


図 2.19 1988～2004 年までの大山中腹で採取された霧水の化学組成

霧水量とともに経年的に減少し、麓の SPM も減少した。このことは SPM の減少で霧が発生しにくくなったものと考えられる。pH は 4 前後の変動が続いているが、霧水内成分濃度は近年高く、増加傾向にある。これは霧水量(LWC)が年々減少していることが影響しているのであろう。霧水の各成分割合は近年ほぼ一定であるが、2004 年は  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  の占める割合が高くなった。これは台風の上陸が多かったためである。台風時の霧は台風時以外の霧に比べ、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  のような海塩成分濃度が高い。

図 2.20 に 2005 年に自動霧水採取装置で採取した霧水の各 pH 範囲毎の化学組成と発生頻度を示した。pH3.5～4.5 の霧の発生頻度が高かったが、この傾向は毎年見られる。低 pH の霧水では陰イオンは  $\text{NO}_3^-$ 、陽イオンは  $\text{NH}_4^+$  が高濃度である。霧は主には硝酸ガス吸収により酸性化し、 $\text{NH}_3$  ガスによる中和作用が働いているといえる。低 pH の時には  $\text{NH}_3$  が溶け込み易くまたその供給が追いつかなかったと考えられる。このことから pH を支配する要因として、酸性物質の濃度だけではなく、中和

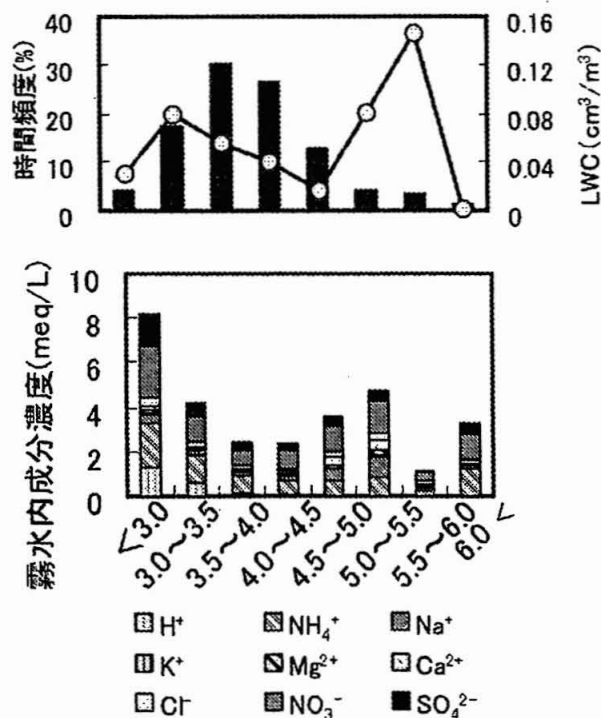


図 2.20 霧水内成分濃度と pH の関係

作用をもつ  $\text{NH}_3$  ガスも重要である。また、pH5前後でも成分濃度が高くなっているが、これは  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$  の濃度が高いためである。

### 2.3.3.2 霧水の濃度支配要因

#### 2.3.3.2.1. 降雨が霧水に及ぼす影響

図 2.21 に降雨強度と LWC の関係を示した。大きい LWC は降雨強度が弱いときだけ見られた。これは降雨強度が強いつきは、雨液滴に捕捉されて霧液滴数が減少し、さらには霧が消失することによると考えられる。

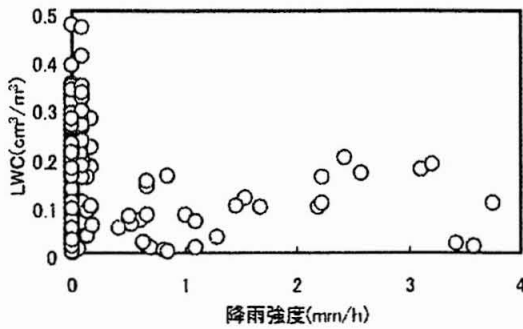


図 2.21 降雨強度と LWC の関係

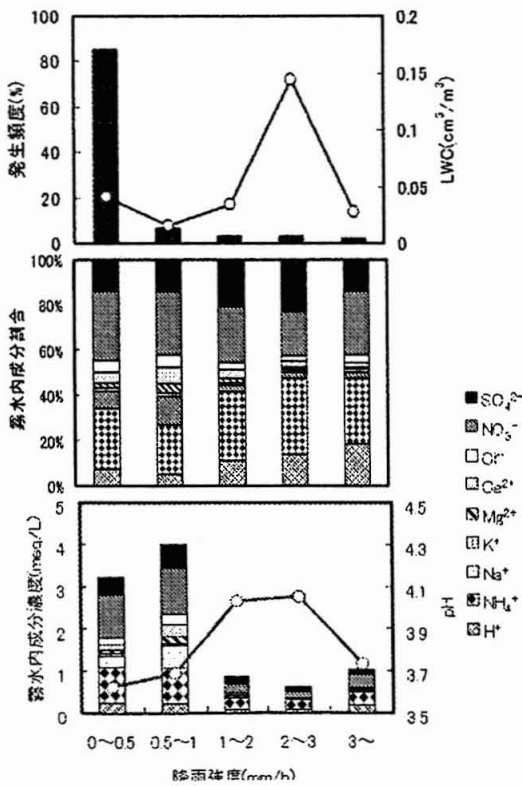


図 2.22 降雨強度別の霧の化学組成と発生頻度

図 2.22 に降雨強度別の霧の化学組成と発生頻度を示した。降雨強度 1 を境に異なる組成を示した。降雨強度が 1 以下のときの成分濃度は高く、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  のような海塩成分や  $\text{Ca}^{2+}$  のような土壌成分の濃度が高くなった。降雨強度が強くなると成分濃度が低下するのは、降雨により大気が洗浄されたことを示している。また、海塩成分や土壌成分の割合が低くなるのは、降雨強度が強いと大気中に粒子が浮遊しにくくなることが考えられる。

#### 2.3.3.2.2. 霧採取地点の風が霧水に及ぼす影響

図 2.23 に霧採取地点の風速と LWC の関係を示した。風速が速くなると LWC は減少し、さらには消失すると言える。

図 2.24 に霧採取地点の全風向頻度と霧発生時の風向頻度を示した。中腹で吹く風は全体では西風(山風)の頻度が高いが、霧発生時に限定すると東風(谷風)の頻度が高くなった。このことから、大山の霧の発生機構としては滑昇霧が多いことが分かる。

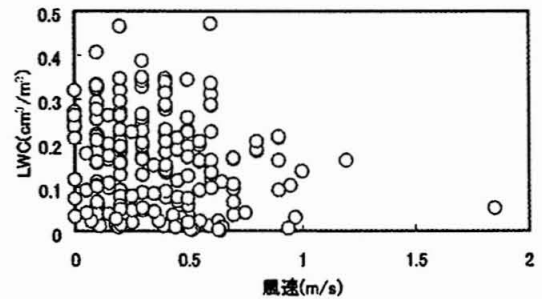


図 2.23 霧水採取地点の風速と LWC の関係

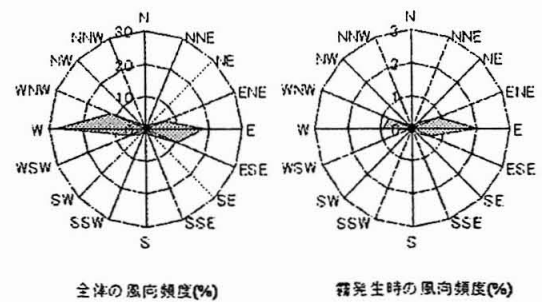


図 2.24 霧採取地点の全風向頻度と霧発生時の風向

図 2.25 に霧採取地点の風向別霧水組成を示した。山風時に比べ、谷風時は成分濃度が

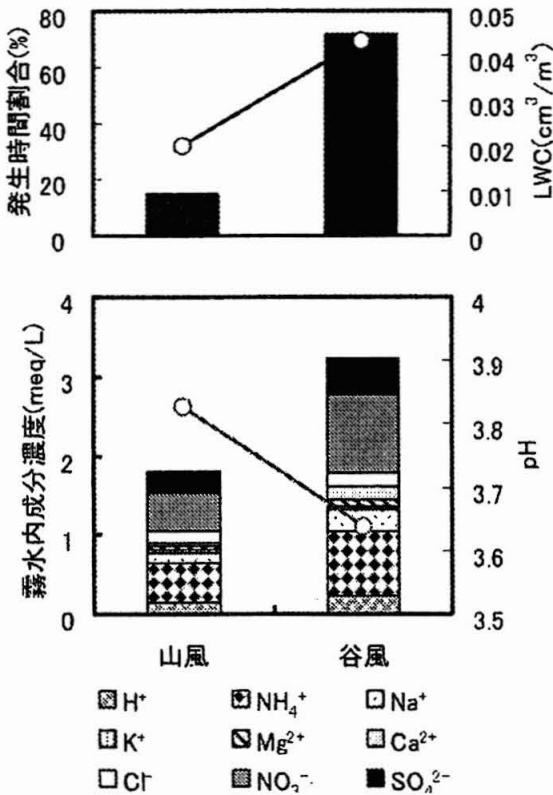


図 2.25 霧採取地点の風向別霧水組成

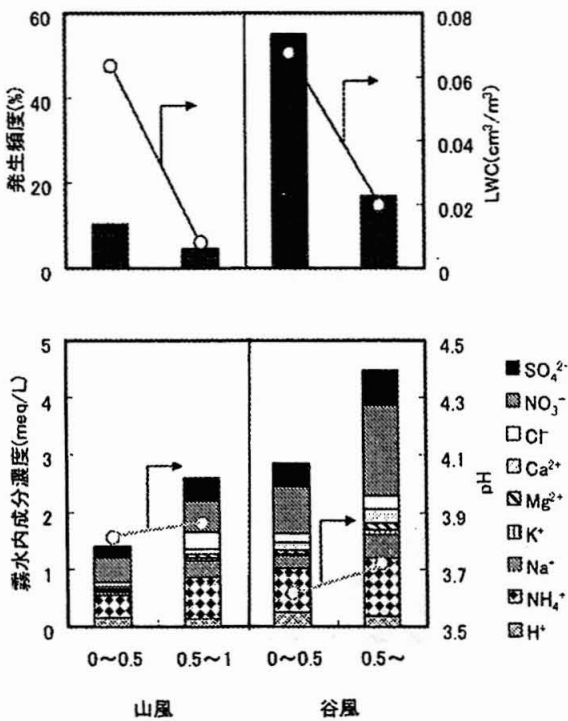


図 2.26 山風時及び谷風時の風速別霧水組成

高くなった。これは谷風時の霧が滑昇霧であるため、麓またはさらに遠方の関東平野からの汚染物質の影響を受けているためと考えられる。

図 2.26 に霧採取地点の風速別霧水組成を山風時と谷風時に分けて示した。山風時、谷風時ともに風速が速くなると成分濃度が高くなった。LWC の減少が成分濃度の増加の一因となっているものと思われる。

2.3.3.2.3. 麓の風が霧水に及ぼす影響

図 2.27 に大山の麓の全風向頻度と霧採取

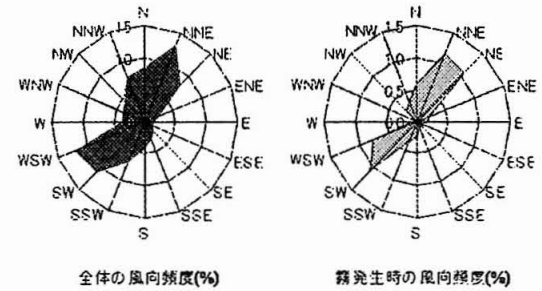


図 2.27 麓の風向頻度

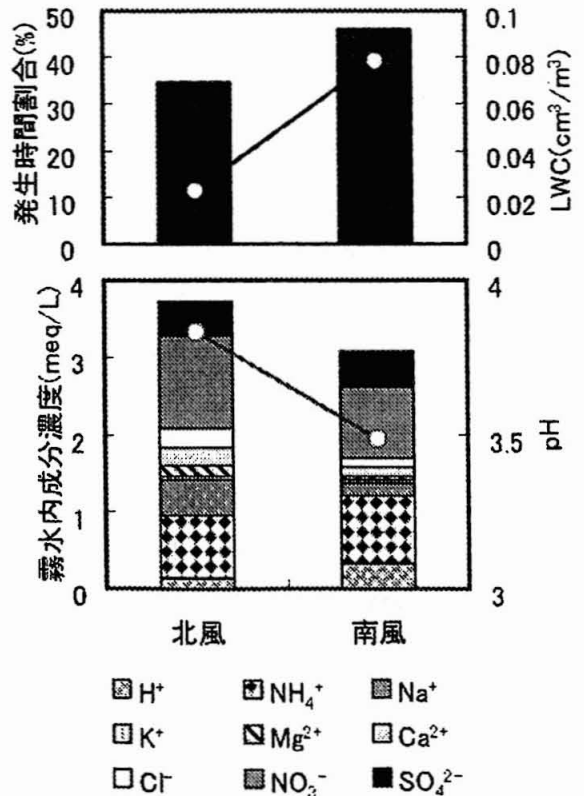


図 2.28 麓の風向別霧水組成(谷風時)

地点で霧が発生した時の風向頻度を示した。麓で吹く風は全体的には北よりの風と南よりの風がほぼ同じ割合で吹くが、霧発生時には北よりの風が若干多かった。

図 2.28 に谷風時の麓の風向別霧水組成を示した。北風は関東平野からの陸風、南風は相模湾からの海風を意味する。北風と南風で霧水組成に大きな違いは見られなかったが、北風時に  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{NO}_3^-$  が若干多く、pH は南

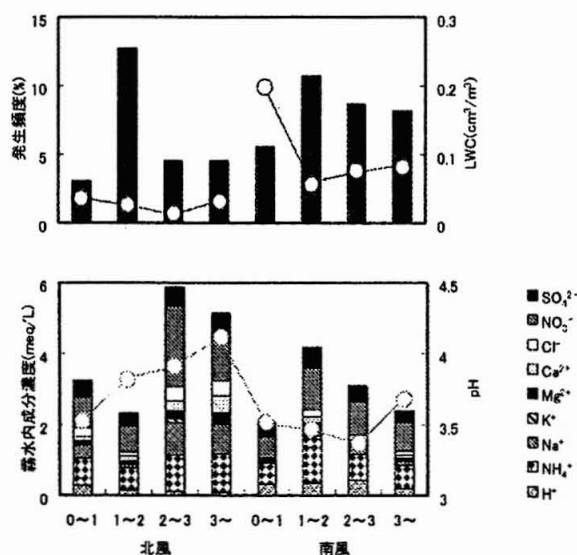


図 2.29 麓の風速別霧水組成(谷風時)

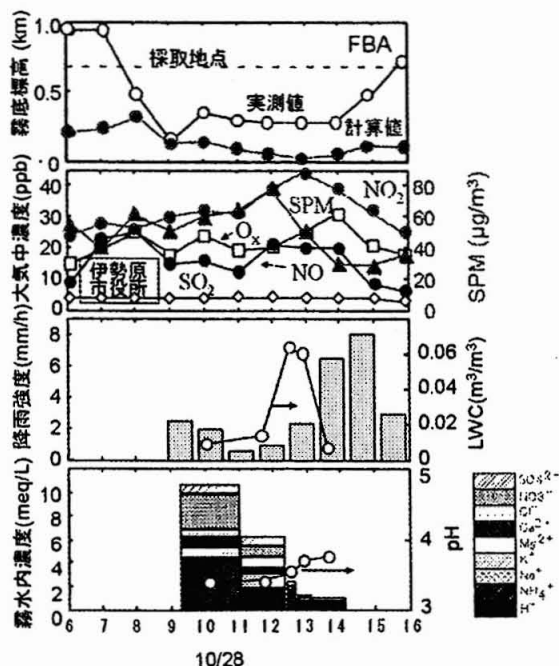


図 2.30 2011.10.28 の霧の 1 イベントにおける経時変化

風時に低くなった。

図 2.29 に谷風時の麓の風速別霧水組成を北風時と南風時に分けて示した。北風時、南

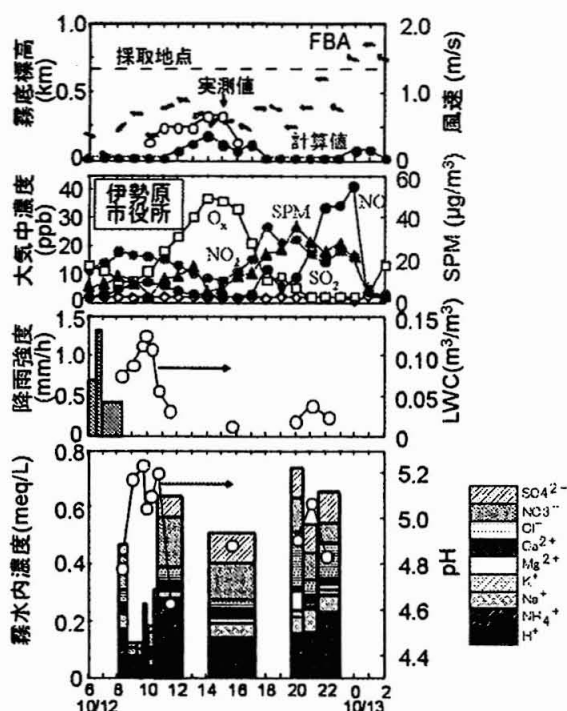


図 2.31 2003.10.12~10.13 の霧の 1 イベントにおける経時変化

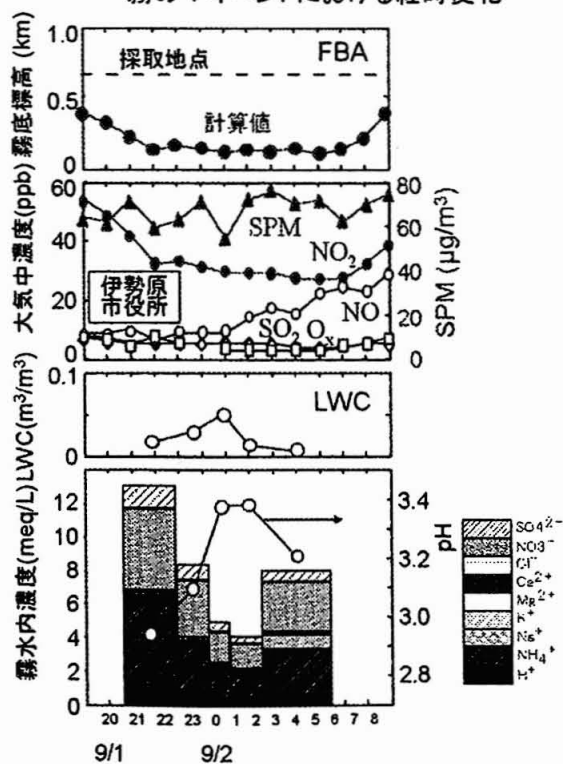


図 2.32 2003.9.1~9.2 の霧の 1 イベントにおける経時変化

風時ともにばらつきはあるが、風速が速いほど成分濃度が高くなる傾向が見られた。ばらつきの要因としてLWCが影響していると考えられる。

#### 2.3.3.3. 霧イベントにおける経時変化

図2.30-32に、霧の1イベントにおける経時変化を示した。2001.10.28のケースでは雨が降り続けている中で途中から霧の発生が見られたものであり、霧発生時は霧底が採取地点に近いため高濃度になっている。麓の大気汚染の状況はほとんど変わっていないが、採取地点の風速等の変化のためか霧水量が変化し、これにともなって霧水濃度も変化している。また、降雨強度が増大した後に霧は消失した。

2003.10.12-10.13のケースはこの時は降雨後に霧の発生が見られたものであり、図中の矢印は風向を示している。風速が増加したときもしくは風向が谷風から山風に変化したときに霧が消失した。山風が吹いているときはLWCが低いことから、霧水濃度は高濃度となっている。このように霧の生成や消失、濃度変化は降雨の影響だけではなく、風向、風速の影響も受けると考えられる。

2003.9.1-9.2のケースでは非降雨時のケースであるが、降雨による大気の洗浄が行われないため、降雨時に比べて麓の大気濃度が高く、霧水内濃度は高い。また、夜間に霧が発生したため実測値は得られなかったが、霧底標高の計算値が採取地点に近くなると、より高濃度になっている。

#### 2.3.4. まとめ

大山中腹で観測される霧水のpHは体積加重平均で3.65程度であり、pH3.5~4.5の霧の発生頻度が高い。経年的にはLWCが減少傾向にあり、その結果、霧水内成分濃度が高くなっている。

霧水の濃度支配要因として、降雨強度が強

いときは、霧液滴が雨液滴に捕捉されるため、霧発生率、霧水濃度が低下する。風速が速いときは、霧発生率が低下する。霧発生時は谷風の頻度が高く、谷風時の霧は麓またはさらに遠方の関東平野からの汚染物質の影響を受けるため、霧水内成分濃度が高かった。霧水量は麓の湿度の他に風向、風速、降雨強度、SPMに主に依存し、霧水内成分濃度は大気汚染度、霧水量、降雨、風向、霧底標高に主に依存していると言える。



## 2.4. 丹沢大山における大気汚染物質の沈着挙動

### 2.4.1. はじめに

神奈川県西部に位置する丹沢大山では、酸性度の高い霧が頻繁に発生しており、樹木から交換性塩基を溶脱させている。また、標高の上昇に伴って霧発生頻度が増すことに加え、風速の増大が樹木への霧水の沈着量を増大させている。林内雨沈着量に占める霧の寄与分は標高とともに増加し、大山山頂における大気汚染物質の主な沈着経路になっている。大山以外の山岳地域においても霧の発生頻度が高い地域では、大気汚染物質の沈着において霧は非常に重要なファクターになると考えられる。

森林衰退はわが国を含めて世界的な問題となっているが、霧や雨を含めた酸性沈着物が影響している可能性が大きい。山間部における酸性物質の沈着挙動は、標高によって様々な沈着経路の寄与度が異なり、地形や気象等の影響も受け、複雑である。当研究室ではこれまで、モミの立ち枯れがみられる丹沢大山にて大気汚染物質の観測を行っており、森林生態系に対する酸性沈着物の影響について検討している。森林生態系における酸性沈着物の影響を検討する上で標高分布、空間分布を明らかにすることは重要である。

本研究では、沈着形態別（霧、林外雨、林内雨、樹幹流）の汚染物質沈着量を丹沢大山にて観測し、汚染物質沈着量およびその化学的性質の変動要因について検討した。

### 2.4.2. 実験方法

#### 2.4.2.1. 試料の採取

##### (1) 採取地点

○降水試料、ガス及び沢水の採取は神奈川県西部に位置する丹沢大山にて行った(図 2.33)。また、気温、相対湿度、風向風速、降雨強度も観測した。それぞれの採取地点、観測地点の標高を以下に示す。×2、×3、×4、

×5 は同じ標高で 2、3、4、5ヶ所採取したことを示す。

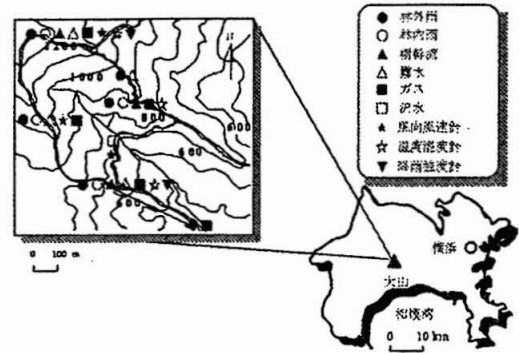


図 2.33 降水試料、ガスおよび沢水の採取地点

林外雨…400 m×2、680 m、890 m、940 m、  
1062 m、1252m×2

モミ林内雨…680 m×4、890 m×5

スギ林内雨…680 m×4、890 m×3、1062 m、  
1252 m×3

モミ樹幹流…680 m×2、890 m×3

スギ樹幹流…680 m×2、890 m×3、  
1252 m×3

霧水…680 m×3、940 m、1062 m、  
1252 m×2

ガス…400 m、680 m、890 m、1062 m、  
1252 m

沢水…660 m

風向風速…680 m、1062 m、1252 m

温度湿度…680 m、890 m、1252 m

降雨強度…680 m×3、1252 m×2

##### (2) 採取および観測方法

林外雨、林内雨、樹幹流、霧水、ガスの採取は、それぞれの採取装置を各標高に設置して、約1ヶ月ごとに行った。沢水は中腹の二重滝で約1週間ごとに採取した。

気温と相対湿度は温度湿度計、風向風速と降雨強度はそれぞれ風向風速計および降雨強度計にて連続的にモニタリングした。

林外雨、林内雨の採取には孔径1.0μmのメンブランフィルター(ADVANTEC社製、セルローズ混合エステルタイプ)を装着した口径

80mmのろ過式採取器を用いた。試料はメンブランフィルター、ポリプロピレンチューブを通過し、3 Lもしくは5 Lのポリエチレンボトルに採取される。メンブランフィルターは試料の蒸発や変質を防ぐ役割も果たす。また、日光による変質を極力避けるために採取ボトルは木箱中に設置した。

樹幹流の採取には、ガーゼを樹幹に巻くガーゼトラップ法を用いた。樹幹を流下してくる樹幹流はガーゼを伝わり、30L ポリエチレンボトルに採取される。この方法では樹幹流の総量を把握することはできないが、ガーゼはある程度のろ過機能があり、樹木を傷つけないという利点がある。

この他、霧は 2.3.2. で述べたパッシブ採取器を用い、ガスは 2.1.2 で述べたパッシブサンプラーを用いて採取した。また、風向風速計は 2.3.2 で述べた風向風速計を用い、温度湿度計は、エスペックミック社製 RS-11 および、T&D 社製 TR-72U を使用して標高 890 m、1252 m に設置し、測定記録時間は、1 時間毎に設定した。さらに、Onset 社製 RG-2 降雨強度計を使用し、1252 m 林外雨、スギ林内雨について降雨量、降雨強度を測定した。

#### 2.4.2.2. 試料の分析

測定はこれまでの章と同様な方法で分析し、これまでと同様にしてデータを評価した。以下に本研究で用いた ICP-AES についての詳細を示す。

○ ICP-AES セイコー電子工業株式会社 ICP-AES SPS1500VR rt, Ar: 160.000 nm, 検出器走査速度: 40.0 nm/min, 積算回数: 1 回 測光高さ: 12.0 mm, ホトマル種類: 短, ホトマル電圧: 高, ゲイン: 2, 積分時間: 1.0 sec 積分回数: 3 回, RF パワー: 1.34 kW

#### 2.4.3. 結果と考察

##### 2.4.3.1. 降水 (林外雨、林内雨、樹幹流) の化学的特徴

##### (1) 標高分布

図 2.34 に 2005 年 12 月から 2006 年 11 月までの林外雨の平均沈着量と化学組成の標高分布を示した。降水量に標高依存性は確認できなかったが、平塚のアメダスによる同期間の降水量 1468 mm よりはいずれの地点も多くなった。沈着量は 890 m 地点で多かったが、ここは採取器の設置場所に問題があり樹冠の影響を受けたようであり、植物起源である  $K^+$  の濃度も高かった。林外雨の化学組成の標高依存性はあまり見られなかった。pH は単純に濃度や標高に依存しているとはいえない結果であった。

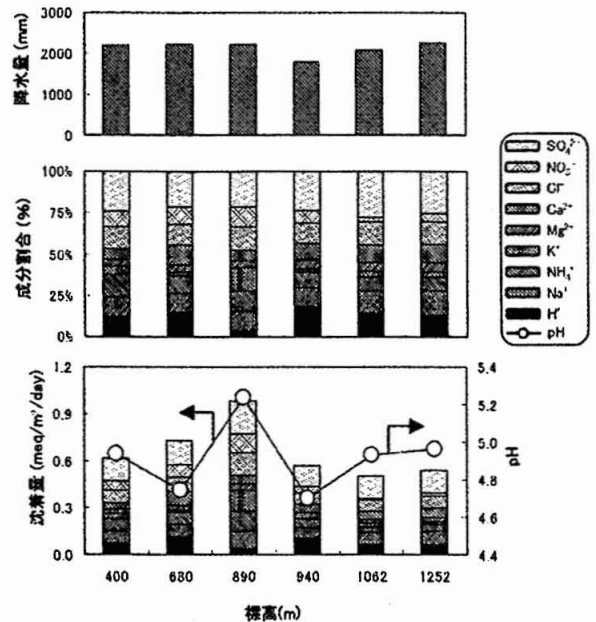


図 2.34 2006 年林外雨の標高分布

図 2.35 に 2005 年 12 月から 2006 年 11 月までの林内雨の平均沈着量と化学組成の標高分布を示す。林内雨を採取した 3 つの標高において、林外雨の降水量は標高依存性を示さなかったが、林内雨量ではモミ、スギともに標高依存性が見られ、沈着量ではモミ、スギ共に標高が高いほど増加傾向を示した。林内雨は降雨の他に霧が樹冠に捕捉され降下する樹雨の影響を受ける。この林内雨量や沈着量の標高依存性は、標高が高くなるほど霧水の寄与が大きくなることによるものと考えられ

る。特にスギの樹冠は衰退しているモミに比して霧を捕捉しやすく、かつ標高の高い地点にも分布しているため、林内雨量、沈着量共に明瞭な標高依存性が得られた。

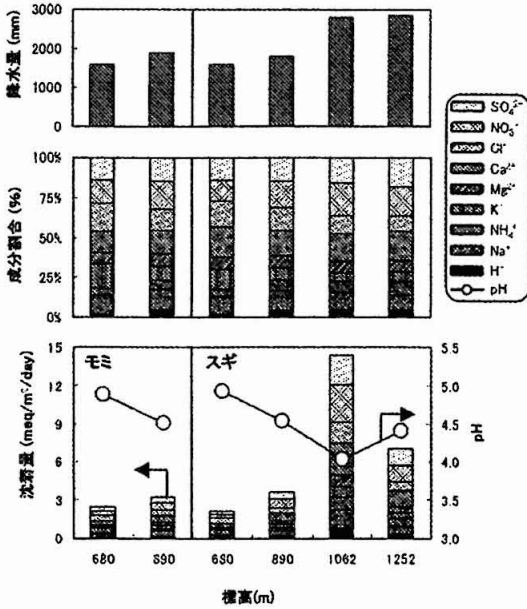


図 2.35 2006 年林内雨の標高分布

図 2.36 に 2005 年 12 月から 2006 年 11 月までの樹幹流の化学組成の標高分布を示した。標高が高いほど酸性物質が増加し、交換性塩基が減少していた。濃度では標高 680 m で高

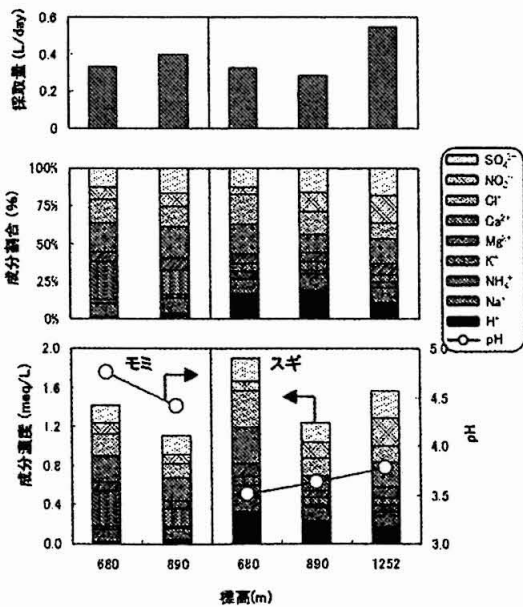


図 2.36 2006 年樹幹流の標高分布

く、890 m、1252 m では減少していた。過去の解析でもこのような傾向はあり、標高 890m、1252m で約 1/2 に減少した年もあった。樹幹流の pH は標高の上昇に伴ってモミは減少、スギは増加する標高依存性を示した。また、モミでは林内雨とほぼ変わらない pH が得られたが、スギでは林内雨より低かった。これはスギの樹皮の特性によるものであり、有機酸などの酸が放出されているためと考えられる。林内雨や樹幹流では無機陰イオン総濃度に比べて無機陽イオン総濃度が高いが、有機酸などの有機陰イオンが存在するものと考えられる。

図 2.37 に林内雨、林外雨降水量比と陰イオン成分の RTP の標高依存性を示した。RTP とは樹冠における溶脱、吸収やガスの寄与がないと仮定できる Na<sup>+</sup>を基準にして、林内雨沈着物中のある成分と Na<sup>+</sup>との濃度比を、林外雨沈着物中のその成分と Na<sup>+</sup>との濃度比で割った値である。林内雨、林外雨降水量比から 680 m では林外雨の方が林内雨よりも多く、樹冠による雨の捕捉の影響が強い。1062 m、1252 m では林内雨の方が林外雨よりも多く、

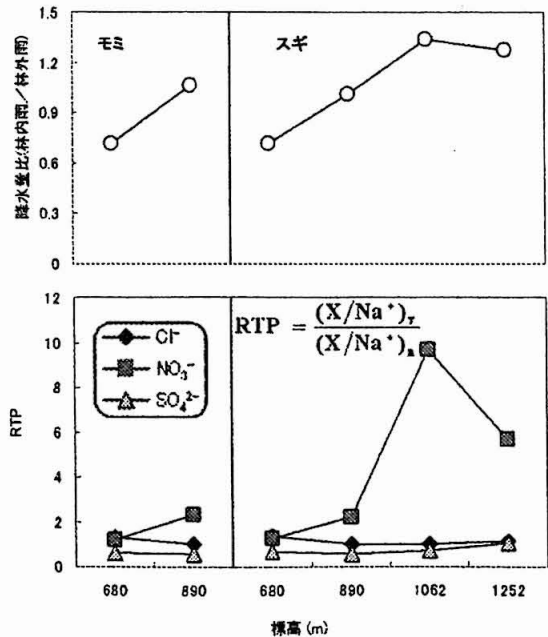


図 2.37 林内雨降水量/林外雨降水量(上)及び RTP(下)の標高依存性

霧水の樹冠への沈着の影響が強い傾向が示された。RTPをみると、 $\text{NO}_3^-$ の値が他のイオンよりも高いことから霧の沈着やガスの乾性沈着の影響が強いことが示された。特に、鞍部となって風の吹き抜ける1062mでの $\text{NO}_3^-$ のRTPは山頂よりも高いことから、この地点では霧やガスの影響が特に強いものと思われる。

## (2) 経年変化

図2.38に680m地点、図2.39に890m地点、図2.40に山頂(1252m地点)における2002年3月から2002年11月までの林外雨の平均沈着量と化学組成の経年変化を示す。どの地点においても、降水量はほぼ一定に推移している。沈着量も年によるばらつきは見られるが経年的な変化を読み取ることは難しい。

図2.41に680m地点、図2.42に890m地点のモミ林内雨の平均沈着量と化学組成の経年変化を示す。また、図2.43に680m地点、図2.44に890m地点、図2.45に山頂(1252m地点)のスギ林内雨の平均沈着量と化学組成の経年変化を示す。モミでは両地点とも林内雨量はほぼ一定に推移したが、沈着量は680m地点では一時期減少傾向を示し、その後一定

に推移した。890m地点では一定に推移した。680mのスギの沈着量はほぼ一定に推移していることから、680m地点のモミは葉の量が減少したため、エアロゾルやガスの捕捉量や霧水沈着量が減少した可能性がある。スギの沈着量は890m地点では1997年頃から減少傾向を示した。山頂でも減少傾向を示していたが、近年やや増加に転じている。先に述べたように、標高が高いほど霧水沈着の寄与が増加することから、霧水沈着量が1997年頃から減少傾向であることが推測された。 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比は2000年7月の三宅島雄山の噴火以降、低下していたが近年増加傾向にある。また、林内雨と林外雨とで $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比を比較すると、林内雨の方が林外雨よりも顕著に高かった。林内雨では霧や乾性沈着の影響が強く、これらの経路から沈着する $\text{NO}_3^-$ の寄与が大きいため、 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比が高いと考えられる。

### 2.4.3.2. 霧水の化学的特徴

図2.46に2006年の霧水中の成分濃度平均値、その化学組成、pH、採取量の標高分布を示す。なお、680mにおいては同じ標高内で

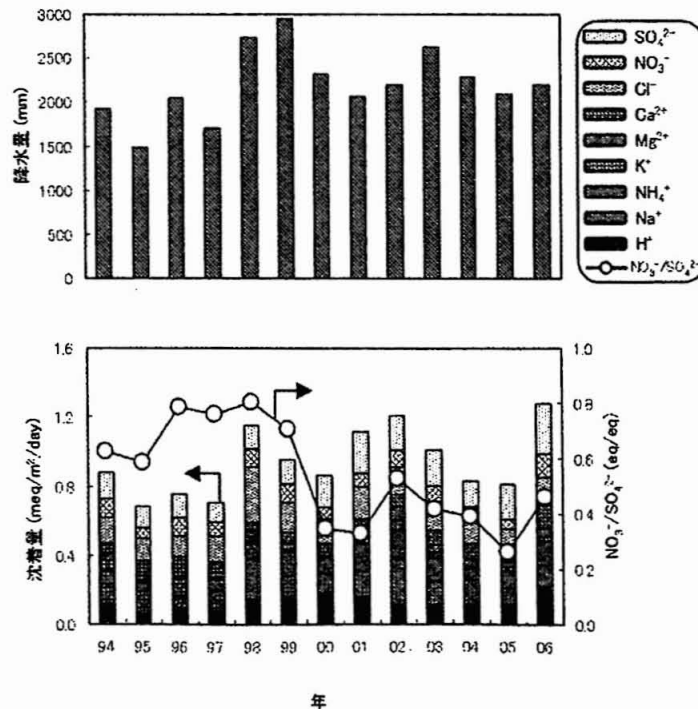


図2.38 標高680mにおける林外雨の経年変化

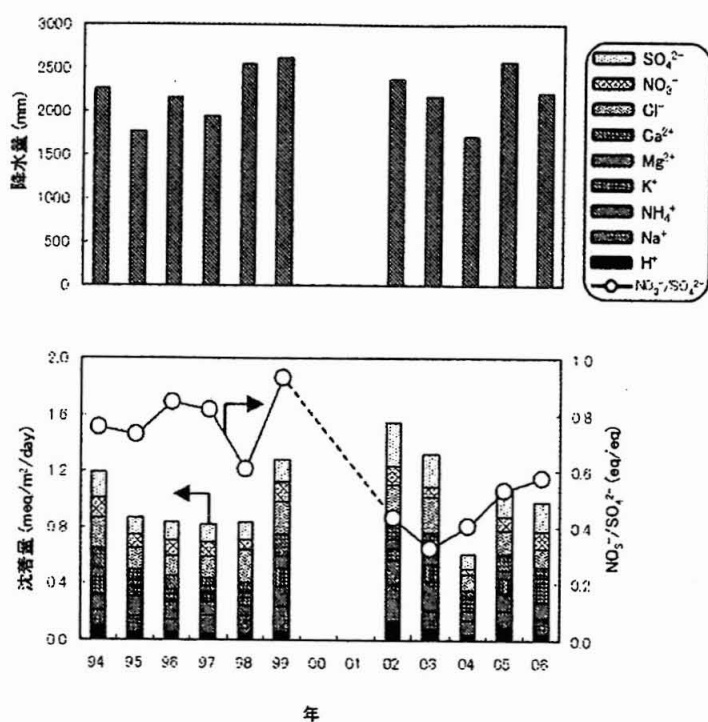


図 2.39 標高 890m における林外雨の経年変化(2000、2001 年のデータなし)

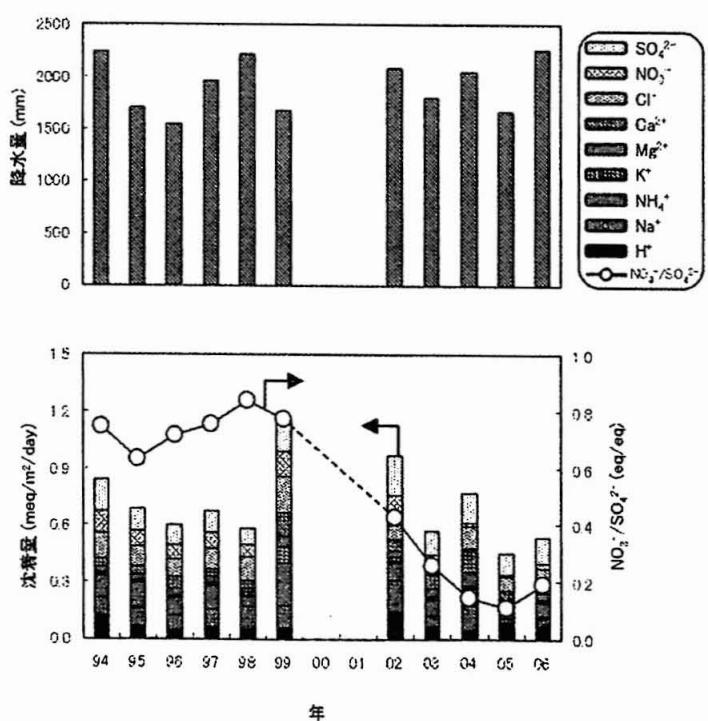


図 2.40 標高 1252m における林外雨の経年変化(2000、2001 年のデータなし)



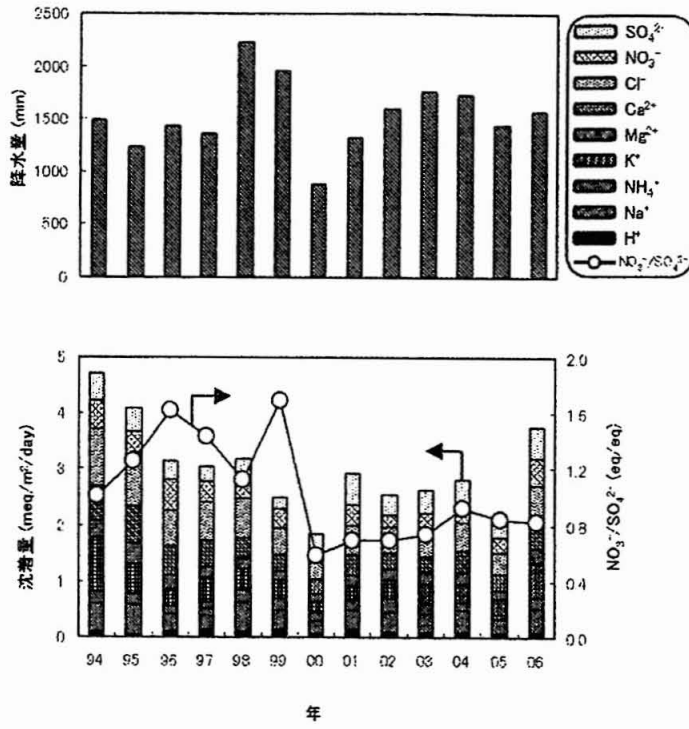


図 2.41 標高 680m におけるモミ林内雨の経年変化

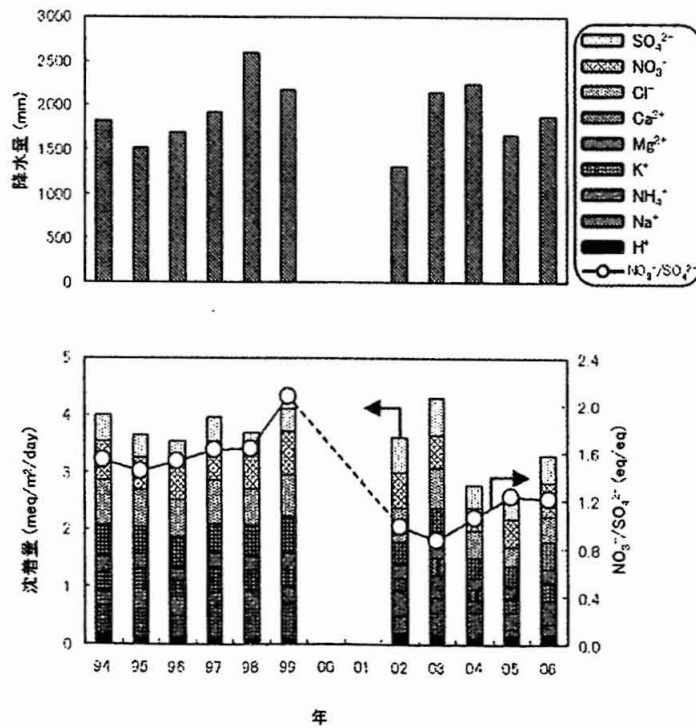


図 2.42 標高 890m におけるモミ林内雨の経年変化(2000、2001 年のデータなし)

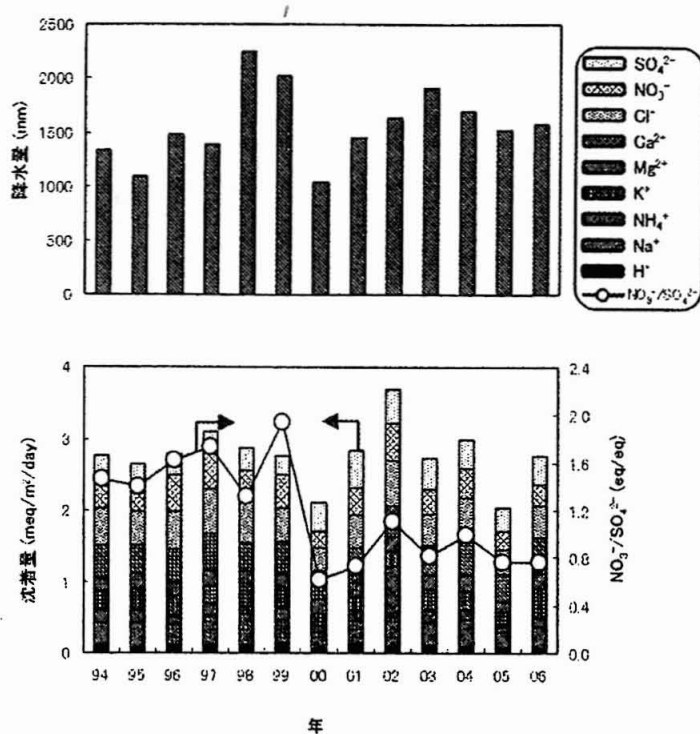


図 2.43 標高 680m におけるスギ林内雨の経年変化

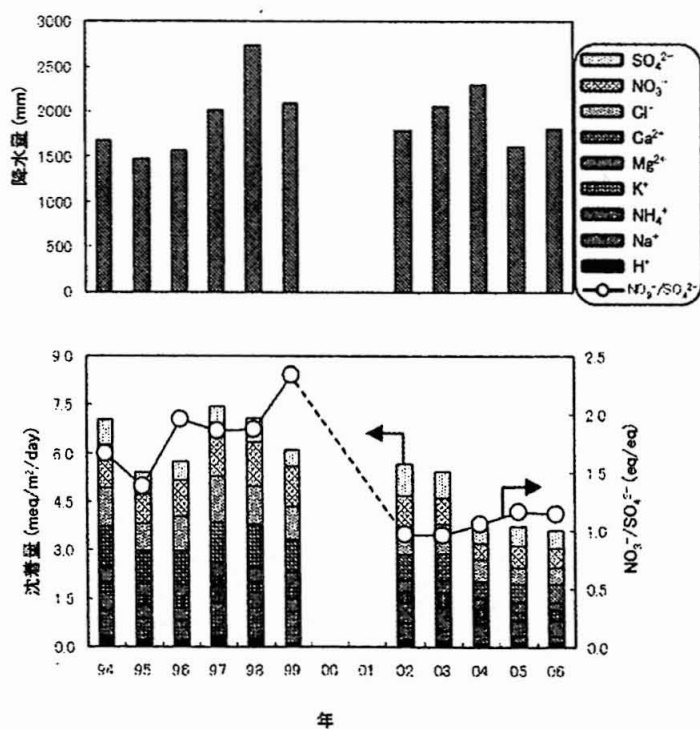


図 2.44 標高 890m におけるスギ林内雨の経年変化(2000、2001 年のデータなし)

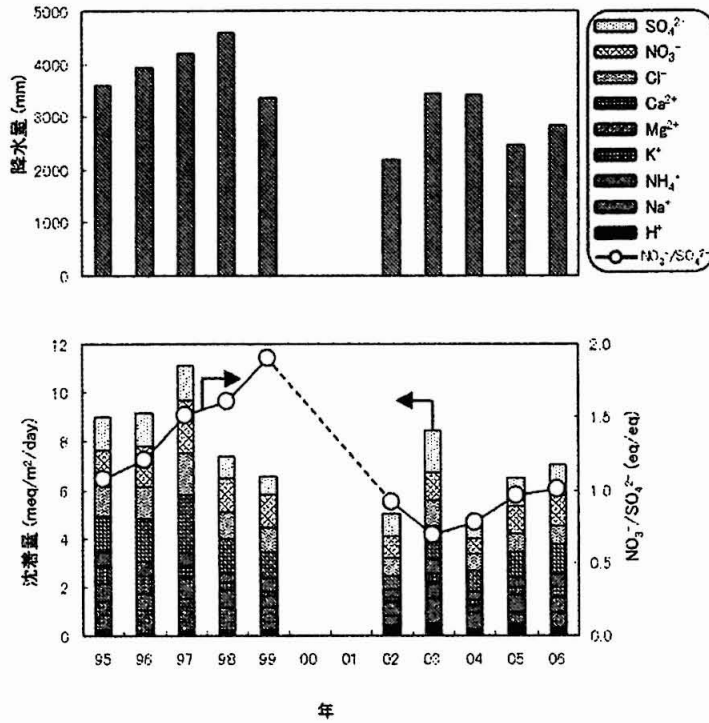


図 2.45 標高 1252m におけるスギ林内雨の経年変化(2000、2001 年のデータなし)

霧採取器を 3 地点設置しているため体積加重平均を取った。標高が高いほど採取量が増加する傾向を示しており、標高の上昇と共に霧の発生頻度が高くなるためと考えられる。化学組成では H<sup>+</sup> において標高が高くなるとその

割合が高くなる傾向があるが、それ以外の成分では大きな標高依存性がなく、霧が発生時に局地的な影響を受けている可能性が考えられる。pH では、標高が高くなると低下する傾向が見られた。また、1252 m の北側と南側では pH に大きな違いが無かったが、成分濃度は南側の方が高く、北側と南側では霧発生時の風向や霧水量の違いの影響を受けていると考えられる。化学組成に関しては、本研究では霧水をパッシブ採取器で採取しているためその標高も海塩粒子の影響を強く受け、その割合が高かった。

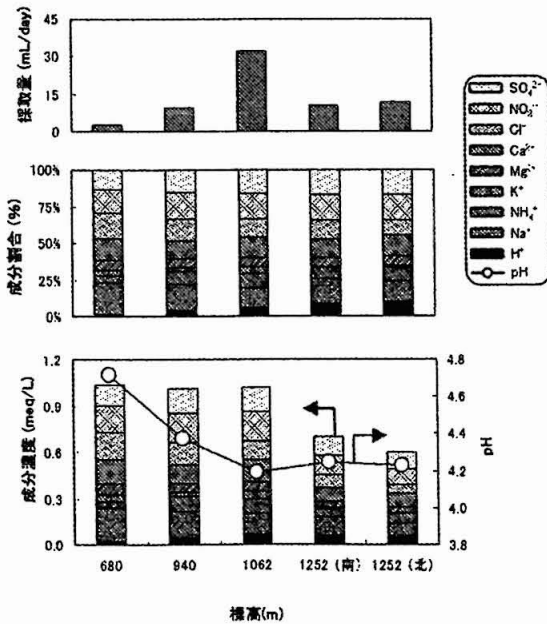


図 2.46 2006 年霧水の標高分布

### 2.4.3.3. ガスの化学的特徴

図 2.47 に 2005 年 11 月 24 日から 2006 年 12 月 5 日までの間に採取された各ガス成分濃度の標高分布を示した。NH<sub>3</sub> ガスは標高が上昇するとともに大気中濃度がわずかに減少する傾向が見られたが、全体としては標高による濃度差は殆ど認められなかった。NH<sub>3</sub> ガスについては、標高 400 m 地点が唯一周囲に人家が存在しているので他の地点と比べてその影響

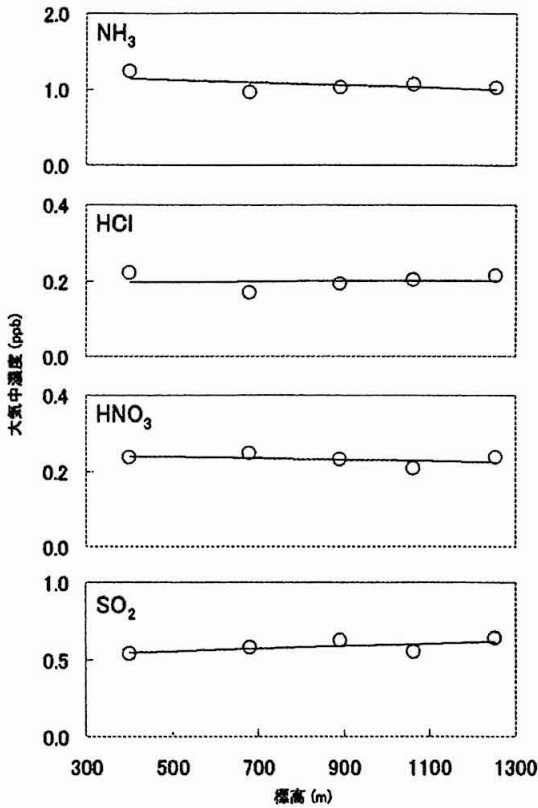


図 2.47 2006 年各ガス成分の標高分布

を受けている可能性がある。

### 2.4.3.4. 大山の気象場

#### (1) 風向

図 2.48 に、大山の標高 680 m (谷底部)、1062 m (尾根上)、1252 m (山頂) の 3 地点の 1 年間の風配率と風向別平均風速、図 2.49 から図 2.52 に季節毎の風配率と風向別平均風速を示した。なお、季節は、降水試料の採取期間に合わせ、05 年 11 月 24 日～06 年 3 月 7 日を冬季、3 月 7 日～5 月 31 日を春季、5 月 31 日～9 月 5 日を夏季、9 月 5 日～12 月 5 日を秋季とし、通して 1 年間とした。

これらの図より、各地点における風向には指向性があることが分かる。680 m 谷底部では谷に沿う方向、1062 m 尾根上では尾根を横切る方向からの風が多く、1252 m 山頂では風向が南側にまとまっており特に南西と南東からの風が多い。1252 m において風向が南よりに集中しているのは、観測装置が山頂の南斜

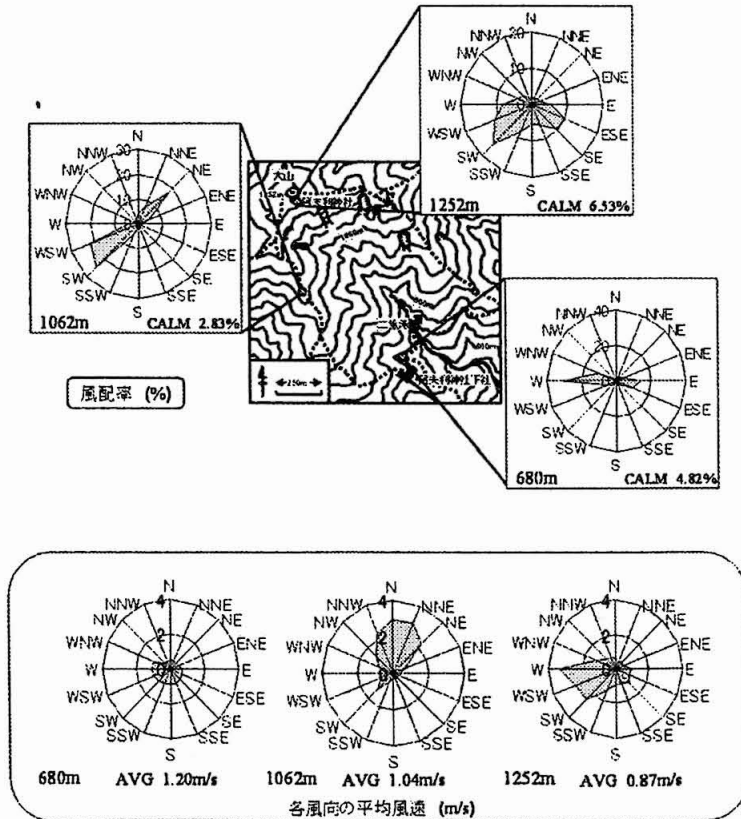


図 2.48 1 年間の風配率および風向別平均風速

冬季

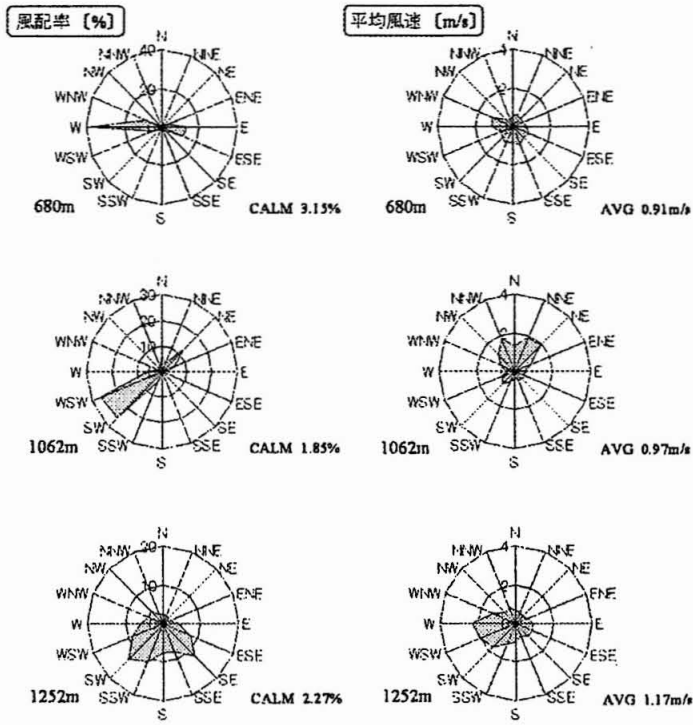


図 2.49 冬季における風配率および風向別平均風速

春季

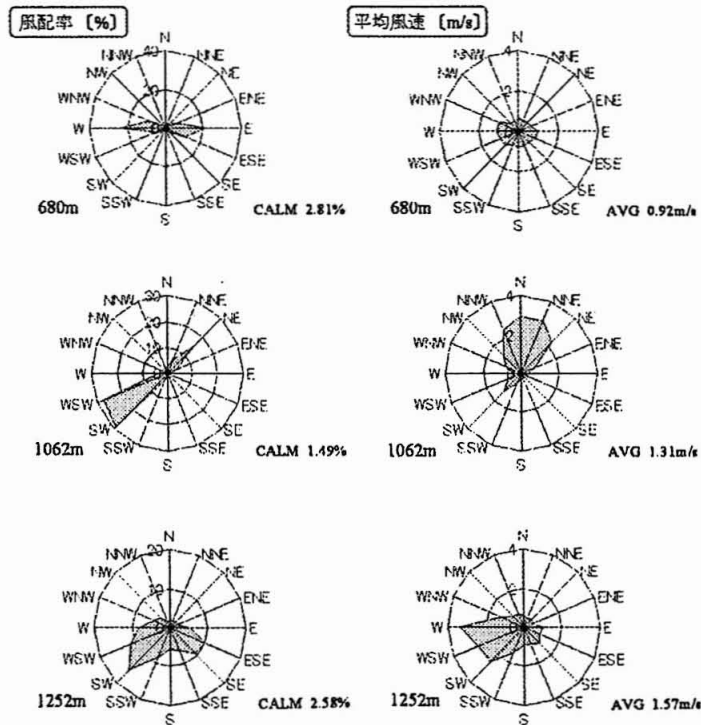


図 2.50 春季における風配率および風向別平均風速



夏季

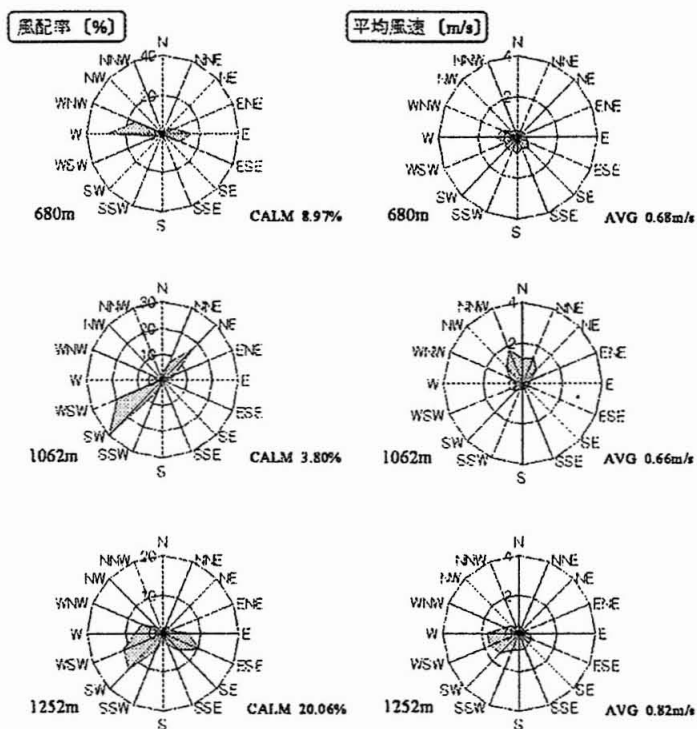


図 2.51 夏季における風配率および風向別平均風速

秋季

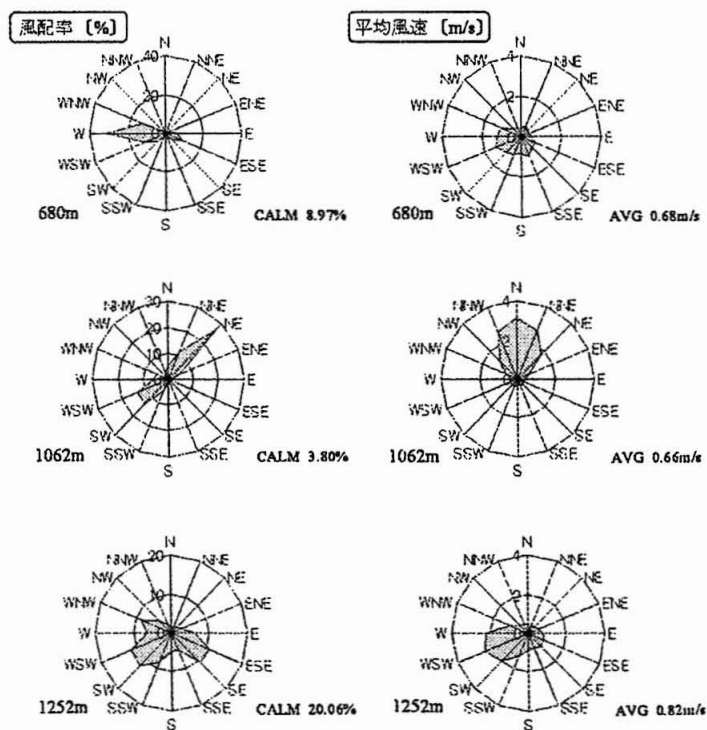


図 2.52 秋季における風配率および風向別平均風速

面側に設置されており、この斜面を上昇してきた空気塊を観測していることを示している。季節別にみると、680 m では春季に東からの風（上昇流）の頻度が高くなり、1062 m では秋季に北東からの風の頻度が高くなり、1252 m では春季に南西からの風が支配的になる等の変動がみられる。しかし、このように頻度の変動はあるものの、風向の分布が季節によって大きく変化することはなかった。また、昨年までの観測でも同様の傾向が得られた。山地の表層における風向は地形による影響が強く、空気塊が谷部に収束され谷に沿って流れる影響が支配的であることが示唆される。

(2) 風速の標高依存性

図 2.53 に、1 年間の各標高の平均風速を示した。風速は標高の上昇に伴い増大した。季節別の平均風速を見ると、秋季において 1062 m の風速が 1252 m とほぼ同等になる傾向を示した。同様の傾向は今年の秋季にもみられており、1062 m の風速が 1252 m を大きく上回る年もあった。1062 m における風向は、他の 3 季は南西、南南西からの寄与が大きい、秋季には北東からの寄与が大きくなる。北東からの風は南西、南南西からの風よりも風速が強い傾向があり、秋季の平均風速は風向の頻度の違いの影響を受けたと考えられる。

2.4.3.5. 林内雨の空間分布特性

林内雨の空間分布特性は、樹冠への汚染物

資の沈着メカニズムを把握する上で重要である。そこで、890 m 地点のモミを対象に検討を行った。この時の採取は、1 つの樹冠下に計 3 個（南、西、北の各方向に 1 個ずつ）の採取器を設置した。採取期間は 2006 年 9 月 5 日～12 月 5 日であり、1 ヶ月毎に採取を行った。

(1) 降水量の比較

各採取地点での 1 ヶ月毎の降水量の空間分布を図 2.54 に示した。斜面上方の北側の採取地点と、斜面下方の南側の採取地点と比較すると、常に南側のほうが降水量が多くなる傾向を示した。地点間での降水量の差異は霧水の寄与量の差異によるものと考えられ、谷風の上昇する斜面に位置する南側で霧水の沈着が多くなる傾向を示したといえる。斜面中腹の西側の採取地点と南側とで比較すると、11 月だけ西側のほうが多かったが、西側と北側で比較すると常に西側のほうが多かった。

(2) 沈着量の比較

9 月 5 日～12 月 5 日における各採取地点の降水量と沈着量の組成を図 2.55 に示した。南側、西側、北側で沈着量を比較すると、樹冠より斜面下方に設置してある南側での沈着量が最も多く、斜面上方に設置してある北側で最も少ないという結果が示された。また、降水の濃度も同様に南側>西側>北側となり、方向依存性は降水量よりも沈着量でより大きくなった。樹冠への大気汚染物質の乾性沈着

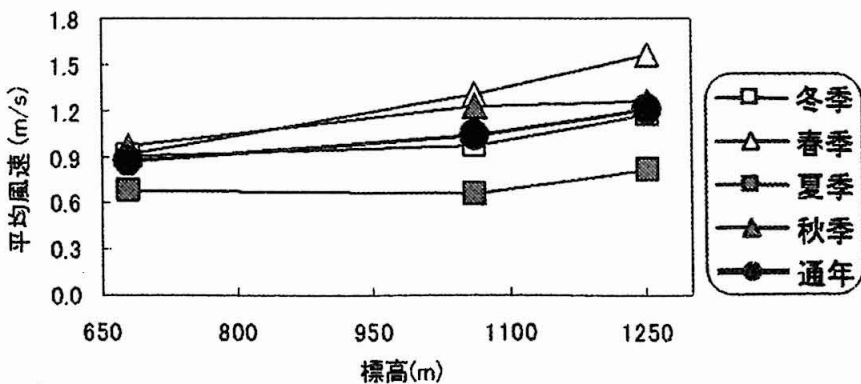


図 2.53 各標高の平均風速

を考える上で、樹冠の斜面に対する方向が重要であることが示された。

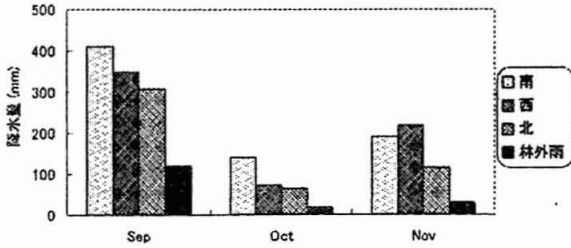


図 2.54 方角別樹冠下の降水量

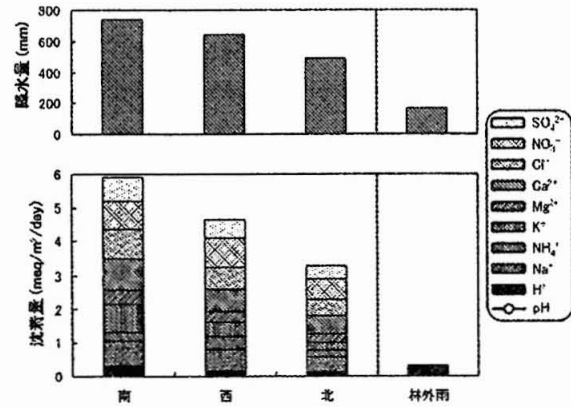


図 2.55 方角別樹冠下の降水量、沈着量の組成

#### 2.4.3.6. 林内雨沈着量に与える霧の影響

図 2.56 に霧水採取量と林内雨と林外雨の降水量差を示した。ここで用いたデータは標高 890 m 以上の観測地点のデータである。林内雨と林外雨の降水量差は、霧による樹雨の影響であるとし、この関係より得られた回帰

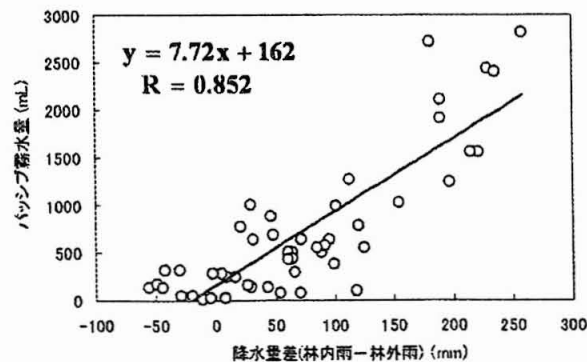


図 2.56 林内雨と林外雨の降水量の差と霧水量の関係

直線を用いて霧水量を樹冠への霧水降水量に換算し、濃度を乗じて霧水沈着量とし、これを林内雨と林外雨の沈着量差と比較して図 2.57 に示した。

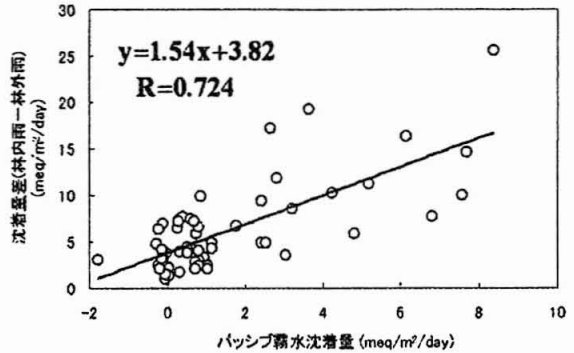


図 2.57 林内雨と林外雨の沈着量の差と霧水沈着量の関係

これまでの研究から標高が高くなると霧水の林内雨沈着への寄与が高くなると考えられていたが、図 2.57 の回帰直線の傾きが 1 を超えていることから、パッシブ霧水採取器で採取された霧水だけでは林内雨の沈着量を説明できないと言える。霧による葉の濡れに起因する乾性沈着量の増加や、パッシブ霧水採取器では採取が困難な薄い霧の樹冠による捕捉等が影響しているものと考えられる。そこで、パッシブ霧水採取器による霧水の捕集について検討するため、その化学組成をアクティブ霧水採取器による霧水の化学組成と比較し図 2.58 に示した。ガスの乾性沈着由来の成分がパッシブ霧水採取器では少なくなっている。ガスの乾性沈着由来成分はパッシブ霧水採取器では採取されにくい成分であることがここから読み取れる。また、相対的にパッシブ霧水採取器では Na<sup>+</sup>などの微粒子成分の割合が高くなっている。このような採取される霧成分の違いは、葉の表面の凹凸構造や葉の濡れに起因するものと考えられる。

成分ごとに図 2.57 と同様な図を作ると、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>では傾きが 1 よりかなり高い。この 3 成分は海塩として飛来する成分でもあるが、Na<sup>+</sup>の傾きがほぼ 1 であることから海塩粒子が樹冠に捕捉された影響ではない。これ

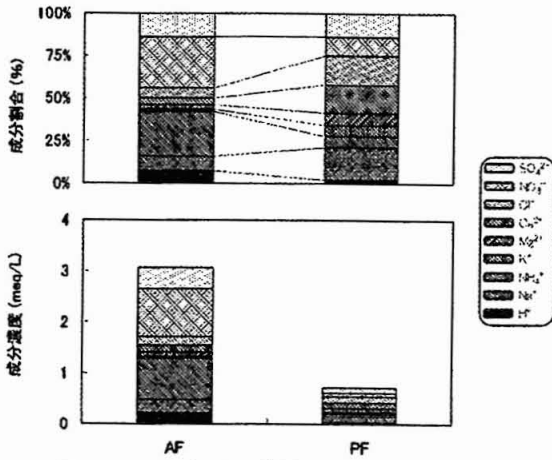


図 2.58 アクティブ霧水採取器(AF)とパッシブ霧水採取器(PF)との霧水の化学成分の違い

であり、殆ど樹木からの溶脱によるものである。また、 $NO_3^-$ 等ガスの乾性沈着からの寄与が大きい成分は1を超えていた。この要因としては、全沈着量での比較でも述べたように、霧による葉の濡れに起因するこれらの成分の乾性沈着量の増加や、パッシブ霧水採取器では採取が困難な薄い霧の樹冠による捕捉等が影響していると考えられる。なお、 $H^+$ では傾きが1に近かった。 $H^+$ は霧による葉の濡れにより酸性ガスの乾性沈着量が増加し傾きが1を超える予想されたが、林内雨においては塩基性陽イオンとのイオン交換反応によって樹木に吸収されるため、結果的に1に近くなったと考えられる。

らは、樹木からの溶脱の寄与が大きく、このため傾きが1を大きく超えたといえる。特に、 $K^+$ は最も傾きが大きい、前に示したように霧水の化学組成では最も成分割合の低い成分

#### 2.4.3.6. 沢水の経年変化

図 2.59 に沢水の化学組成の経年変化を示す。Siについて1992年、2005年はデータが

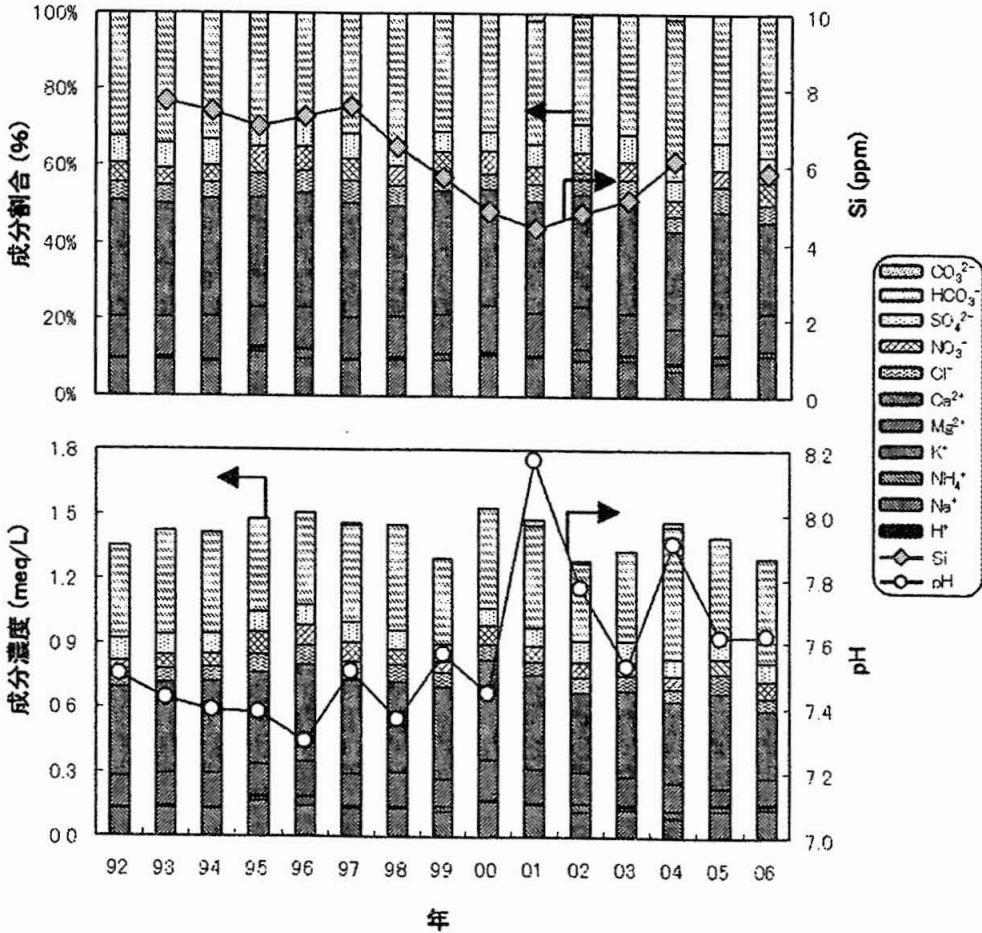


図 2.59 沢水の経年変化

不十分な年であり、ここでは載せなかった。沢水 pH は 1992 年から 1996 年まで下降していたが 1996 年から上下動を繰り返しながら徐々に上昇していった。これは降水の経年変化で述べた酸沈着量の減少が起因していると思われる。三宅島噴火後の 2001 年に沢水の pH は急上昇した。この原因として  $\text{SO}_4^{2-}$  が大気中から土壤中に沈着し、土壤中の Al や Fe の水酸化物の  $\text{OH}^-$  とイオン交換し、土壤溶液中に存在していた  $\text{SO}_4^{2-}$  が、土壤粒子に吸着されてなくなり、反対に  $\text{OH}^-$  が土壤溶液に移動する現象が起きたと考えられる。大山土壤では  $\text{SO}_4^{2-}$  の配位子交換能が高いので、三宅島の噴火により、 $\text{SO}_4^{2-}$  沈着量が増加し、これが沢水に流れ出たため pH が上昇したと考えられる。2000 年以降に増加した  $\text{SO}_4^{2-}$  沈着量の影響が、時間的に遅れて顕在化してきたものと考えられる。現在は硫酸沈着量が減少して噴火前の値に戻っているため、pH も 2001 年に比して低下してきている。

#### 2.4.4. まとめ

大山において、霧水量と林内雨沈着量は類似した標高依存性を示し、標高が高くなるとともに増加した。林内雨と林外雨の降水量差と RTP の標高依存性より、標高が高い地点では霧水の沈着による林内雨量の増加が認められ、これが特に  $\text{NO}_3^-$  の沈着に影響を及ぼしていることが示された。丹沢大山の各地点における風向に顕著な季節変化は見られず、風の流れは主に大山の地形により支配されている。一方、風速は標高の上昇とともに増大する傾向を持つ。風速の増大が樹木への霧水の沈着量を増大させていることが示唆された。

林内雨の空間的分布特性についてモミを対象に検討を行った結果、沈着量は風向と地形に依存しており、谷風の上昇する斜面に面する南側で多くなる傾向が見られた。このことから、樹冠への大気汚染の乾性沈着を考える上で、樹冠の斜面に対する方向が重要であることが示された。

林内雨と林外雨の降水量差は霧による樹雨の影響であるとし、霧水採取量と林内雨と林外雨の降水量差の関係より得られた回帰直線を用いて霧水量を樹冠への霧水降水量に換算し、濃度を乗じて霧水沈着量とし、これを林内雨と林外雨による沈着量差と比較した。その結果、パッシブ霧水採取器で採取された霧水だけでは林外雨に対する林内雨の沈着量の増加を説明できなかった。霧による葉の濡れに起因する乾性沈着量の増加や、パッシブ霧水採取器では採取が困難な薄い霧の樹冠による捕捉等が影響しているものと考えられる。

## 第2章 参考文献

- 1) J. T. Walker, D. R. Whitall, W. Robarge, H. W. Paerl, "Ambient ammonia and ammonium aerosol across a region of variable ammonia emission density" *Atmos. Environ.*, **38**, 1245-1246 (2004).
- 2) T. H. Misselborook, T. J. Van Der Weerden, B. F. Pain, S. C. Jarvis, B. J. Chambers, K. A. Smith, V. R. Phillips, T. G. M. Demmers, "Ammonia emission factors for UK agriculture" *Atmos. Environ.*, **34**, 871-880 (2000).
- 3) A. Bari, V. Ferraro, L. R. Wilson, D. Luttinger, L. Husain, "Measurements of gaseous HONO, HNO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, HCl, NH<sub>3</sub>, Particulate sulfate and PM<sub>2.5</sub> in New York, NY", *Atmos. Environ.*, **37**, 2825-2835 (2003).
- 4) 大原利真, 坂田智之, "光化学オキシダントの全国的な経年変動に関する解析", 大気環境学会誌, **38**, 47-54 (2003).
- 5) D. G. Streets, S. T. Waldhoff, "Present and future emissions of air pollutants in China: SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and CO" *Atmos. Environ.*, **34**, 363-374 (2000).
- 6) 杉山孝一 大気環境学会特別講演会「三宅島噴火と広域大気汚染」講演要旨集, (2001), p.51-67.
- 7) 阿相敏明, 金子幹宏, 天野正明, "拡散デューダー管を用いた大気中酸性物質と粒子状物質の分別測定" 大気環境学会誌, **25**, 30-40 (1990).
- 8) 日本化学会編, 季刊化学総説 No.10, "大気の化学", 学会出版センター, (1990) p.130.
- 9) A. Carvalho, C. Pio, C. Santos, "Water-soluble hydroxylated organic compounds in German and Finnish aerosols", *Atmos. Environ.*, **37**, 1775 (2003).
- 10) 大喜多敏一, "大気保全学", 産業図書 (1982) p.24.
- 11) 大原隆, 西田孝, "地球環境の変容", 朝倉書店 (1990) p.142.
- 12) 真木太一, "大気環境学", 朝倉書店 (2000) p.105.
- 13) 吉田泰彦, "人類の未来のための環境化学", 丸善 (2002) p.79.
- 14) 安藤仁, 井上康明, 佐藤静雄, "大気浮遊粒子状物質の蛍光X線分析法による多元素定量とその正確さの評価", 分析化学, **47**, 31 (1998).
- 15) 大野勝美, 松村富美雄, 安野モモ子, 河辺安男, "大気中浮遊粒子状物質の「けい光X線分析」の標準化への検討 - DDTC・フィルター・ケーキを標準試料とする Cr, Fe, Ni, Pb および V の定量方法 -", 公害と対策, **13**, 144 (1976).
- 16) 野上裕作, 藤村満, 森井博一, 橋本芳一, "大気エアロゾルのけい光 X 線分析用標準試料の作製", 分析化学, **29**, 85 (1980).
- 17) 田中茂, 佐藤宗一, 野上裕作, 松本和子, 合志陽一, 橋本芳一, "蛍光 X 線分析による大気粉塵中の重金属元素の測定法標準化の検討", 大気環境学会誌, **22**, 301 (1987).
- 18) J. H. Seinfeld, "Air Pollution", John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 214 (1986).
- 19) 野内 勇 "酸性雨の農作物および森林木への影響", 大気汚染学会誌, **25**, 295-312 (1990).
- 20) R. J. Vong, J. T. Sigmon, and S. F. Mueller, "Cloud water deposition to Appalachian Forests", *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1014-1021 (1991).
- 21) M. Millet, A. Sansui, H. Wortham, *Environ. Pollut.*, 345-354 (1996).
- 22) 細野哲也, 大河内博, 井川学, *Bull. Chem. Soc.*, **67**, 368 (1994).
- 23) 渡辺幸一, 名取千晶, 朴木英治, 大気環境学会誌, **40**, 122-128 (2005).
- 24) C. Nara, Y. Dokiya, N. Usui, E. Maruta, L. F. Hua, T. Sagi, *J. Environ. Sci. Health*, **A36**, 355-366 (2001).
- 25) K. F. Moore, D. E. Sherman, J. E. Reilly, J. L.



- Collett, *Atmos. Environ.*, **38** 1389-1402 (2004).
- 26) K. F. Moore, D. E. Sherman, J. E. Reilly, M. P. Hannigan, T. Lee, J. L. Collett, *Atmos. Environ.*, **38** 1403-1415 (2004).
- 27) T. Adzuhata, T. Okamura, J. Inotsume, R. Kikuchi, T. Ozeki, M. Kajikawa, N. Ogawa, *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.*, **9** 23-27 (2001).
- 28) 森孝司, 大河内博, 井川学, 大気環境学会誌, **32** 157-161 (1997).
- 29) M. Igawa, Y. Tsutsumi, T. Mori, H. Okochi, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1566-1572 (1998).