

多摩川流域の森林丘陵地におけるPM_{2.5}の
沈着量の評価

2016年

松田 和秀
東京農工大学農学部 准教授

調査・試験研究の実施内容および成果に関する報告書

(2) 財団提出研究成果報告書

多摩川流域の森林丘陵地における PM2.5 の沈着量の評価

2016年3月

松田和秀

東京農工大学 農学部附属広域都市圏フィールドサイエンス教育研究センター

目 次

1.	はじめに	3
2.	FM 多摩丘陵周辺域の PM2.5 成分濃度	8
2.1.	調査概要	8
2.2.	PM2.5 成分濃度の特徴	9
3.	PM2.5 成分の乾性沈着直接測定	13
3.1.	調査概要	13
3.2.	乾性沈着測定方法	13
3.3.	結果および考察	17
3.3.1.	REA 法による測定の検証	17
3.3.2.	沈着速度の比較	19
3.3.3.	沈着メカニズムの差異	23
4.	総合評価	27
5.	まとめ	29
6.	引用文献	30

1. はじめに

日本における微小粒子状物質(PM_{2.5})の濃度は、その環境基準を多くの地点で達成できておらず、このような高濃度は、日本国内の発生源による大気汚染と中国大陸からの越境大気汚染の複合影響によるものと考えられている。特に、東京周辺域においては、環境基準を達成できている測定地点は少なく、2014年度に東京都において達成できたのは一般大気環境測定局46局中3局であった(自動車排ガス測定局35局では全局で達成していない)(東京都, 2015)。したがって、東京およびその周辺の広い範囲にまたがる多摩川流域において、PM_{2.5}汚染が発生していると言える。

大気汚染物質は、大気沈着過程によって大気から除去される。大気沈着の主な過程には、降水に取り込まれて地上へ降下する湿性沈着と、ガス・粒子状物質のまま地表面へ付着する乾性沈着がある。日本の遠隔地域において、硫黄や窒素化合物の乾性沈着量は湿性沈着量に匹敵すると推計されているが(環境省, 2014)、都市域のような高濃度地域では乾性沈着の寄与はさらに大きくなる。一般的に、森林は、草地や地面などの他の表面よりもガスや粒子状物質が乾性沈着しやすく、大気汚染物質のレセプター(受容域)となり得る。さらに、丘陵地のような複雑地形においては、乾性沈着は平坦な地形に比べ促進される可能性もある。よって、多摩川流域の森林丘陵地は、東京周辺域のPM_{2.5}の浄化に大きな役割を果たしている可能性がある。

降水を直接捕集できる湿性沈着とは異なり、ガス・粒子状物質の乾性沈着直接測定は容易ではない。本研究では、先端的な乾性沈着直接測定法の一つである緩和渦集積法(REA: relaxed eddy accumulation)を用いて、PM_{2.5}成分の鉛直方向の流れ(フラックス)を直接測定する。このフラックスが上向きの場合、物質は地表から放出されていることになり、下向きの場合、沈着していることになる。REA法は、これまで頻繁に用いられてきた濃度勾配法よりも直接的にフラックスを測定する方法であり、傾斜地へ適用可能という利点もある。この方法を粒子成分のフラックス測定へ応用した事例は世界的に見ても少ない。

本研究では、多摩川流域の森林丘陵地へのPM_{2.5}成分の沈着の実態を明らかにすることを目的として、東京農工大学農学部附属施設フィールドミュージアム多摩丘陵(FM多摩丘陵)の大気観測鉄塔を利用した乾性沈着観測を実施した。多摩川流域における調査地点の位置を図1-1、調査地点周辺の地図を図1-2へ示す。当該大気観測鉄塔は、起伏の大きい丘陵地の標高の高い位置に設置しており、地上から約30mの最上部は、森林樹



図 1-2 FM 多摩丘陵周辺地図および大気観測鉄塔の位置(▲)



写真 1-1 FM 多摩丘陵周辺の概観（大気観測鉄塔最上部から）



写真 1-2 FM 多摩丘陵大気観測鉄塔

2. FM 多摩丘陵周辺域の PM2.5 成分濃度

2.1. 調査概要

東京の西部郊外地域（北緯: 35°38′, 東経: 139°23′）に位置する東京農工大学の研究林施設フィールドミュージアム多摩丘陵（FM 多摩丘陵）において観測を実施した。FM 多摩丘陵の森林（標高 168m）に設置してある地上からの高さ 30m の大気観測鉄塔の最上部にて、PM2.5 中の無機イオン成分の長期観測を行った。鉄塔周辺の主な樹種はコナラ（落葉広葉樹）で、樹高は約 20m、樹冠は概ね 10m から 20m の間に分布していた。この長期観測は 2012 年 10 月に開始し、1 週間毎にフィルター上へ PM2.5 を捕集した。図 2-1 に観測鉄塔の構成を示す。

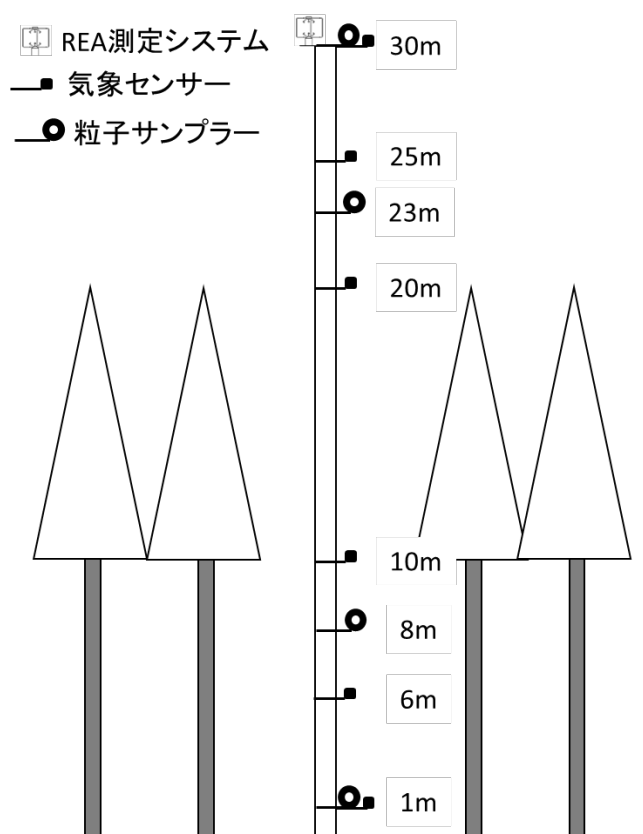


図 2-1 大気観測鉄塔の構成

PM2.5の無機イオン成分を観測するために、最上部にローボリュームエアースンプラー（粒子サンプラー）を設置し、PM2.5のサンプリングを行なった。PM2.5カットインパクター（東京ダイレック, NL-20-2.5A）をNILU型フィルターホルダー（東京ダイレック, NL-O-03）へ装着し、20 L/minで大気を吸引して、フッ素樹脂処理ガラス繊維フィルター（東京ダイレック, T60A20 47mm）上にPM2.5を捕集した。吸引流量はマスフローメーター（azbil, CMS0020）により計測した。エアロゾルのサンプリング期間は1週間とし、1週間毎に連続してフィルターを交換した。

PM2.5を捕集したフィルターは回収後密封し、冷蔵庫内にて保管した。サンプルフィルターの捕集面を直径15 mmのポンチで切り取り無機イオン分析用とし、超純水10 mlに浸した後20分間の超音波抽出を行なった。当該抽出液を濾過した後、イオンクロマトグラフ（Dionex, ICS-1100）を用いて、陰イオンは SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- を、陽イオンは NH_4^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ を定量した。

PM2.5の濃度は、FM多摩丘陵から東へ約4.7km離れた位置にある一般大気環境測定所（多摩市愛宕）の測定値を使用した。

2.2. PM2.5成分濃度の特徴

PM2.5の環境基準は、「1年平均値が $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であり、かつ、1日平均値が $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であること。」と定められている。2014年、多摩市愛宕測定局の年平均PM2.5濃度は $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、1日平均値が $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上であった日が14日あった。よって、年平均値の基準は達成できていたが、1日平均値の基準を満たしておらず、FM多摩丘陵周辺域においてPM2.5の環境基準は達成できていなかった。

年間を通した無機イオン成分の観測結果から、PM2.5の全成分に対する無機イオン成分の割合は年間を通して概ね40%程度であった（図2-2）。既往研究から、無機イオン成分以外の部分（図2-2, others）は、主に元素状炭素および有機炭素からなると考えられる（藤田ら, 2014）。

無機イオン成分の90%は、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ の3成分から構成されていた（図2-3, 図2-4）。当量濃度のイオンバランスから、これら3成分の多くは塩を形成し、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウムとして存在していると考えられた。 SO_4^{2-} と NO_3^- は明確な年変動を示し、 SO_4^{2-} は暖候期に、 NO_3^- は寒候期に増加した（図2-2, 図2-3）。一般的に、暖候期には日射量の増加により硫黄酸化物も窒素酸化物も大気中での酸化が促進されるが、窒素酸化物の酸化後に形成される硝酸アンモニウム粒子は気温が高いと揮発し

てガス化する特徴がある。一方、硫酸アンモニウム粒子はガス化することはない。これらの特徴が両成分の季節変動の一因と考えられる。

約3年間の長期観測の結果（図2-4）からも SO_4^{2-} は暖候期に、 NO_3^- は寒候期に増加する傾向が見られた。上述したように NH_4^+ は、 SO_4^{2-} および NO_3^- と塩を形成していると考えられ、 SO_4^{2-} と NO_3^- の両成分の変動を反映した変動を示した。なお、2013年8月に SO_4^{2-} および NH_4^+ の極端な高濃度が観測されたが、この時、広域的にも $\text{PM}_{2.5}$ の高濃度が観測されており、測定上の問題ではなく、硫酸アンモニウム粒子の広域汚染があったと考えられる。

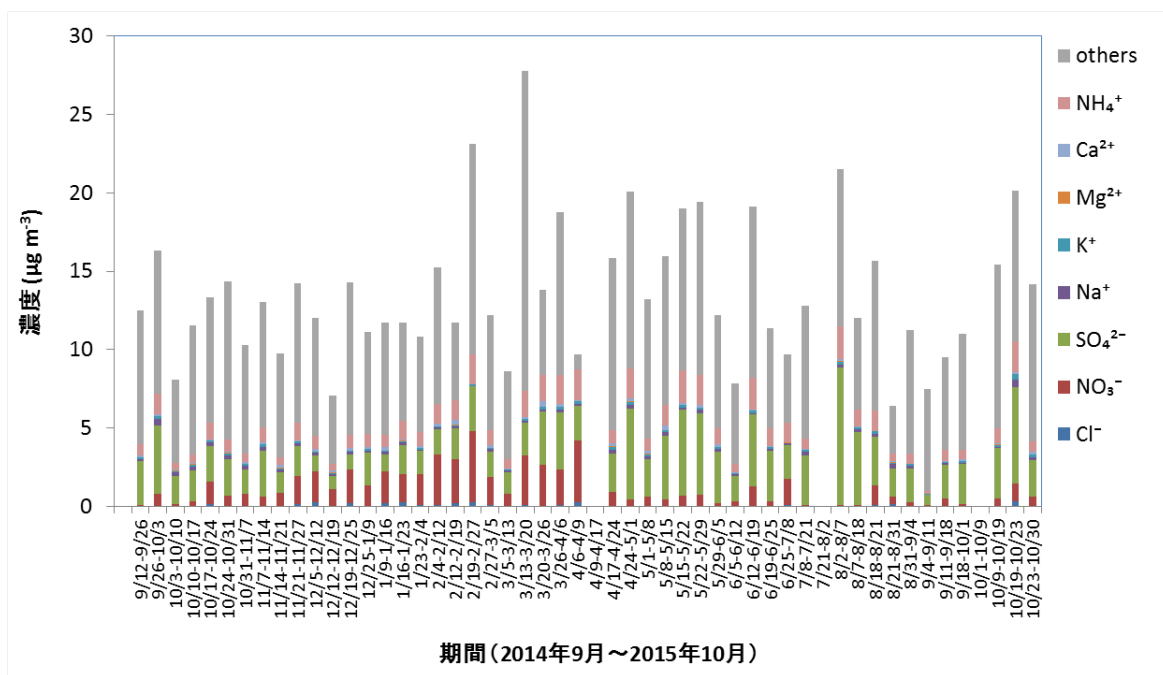


図2-2 FM 多摩丘陵における $\text{PM}_{2.5}$ 成分濃度の変動

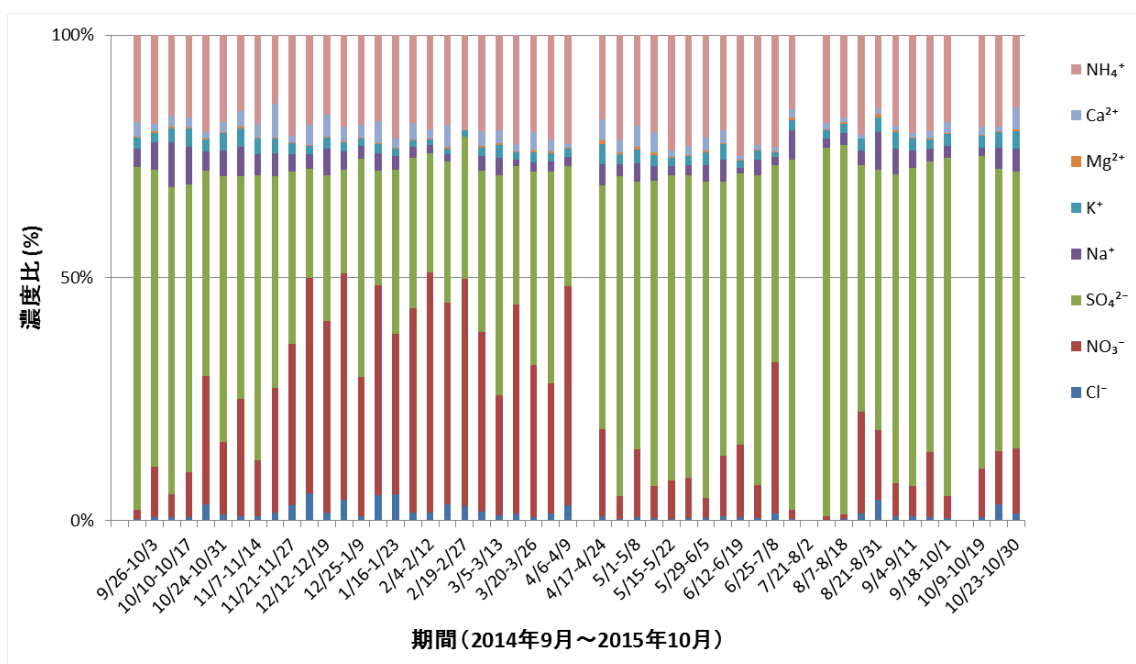


図 2-3 PM2.5 無機イオン成分割合の変動

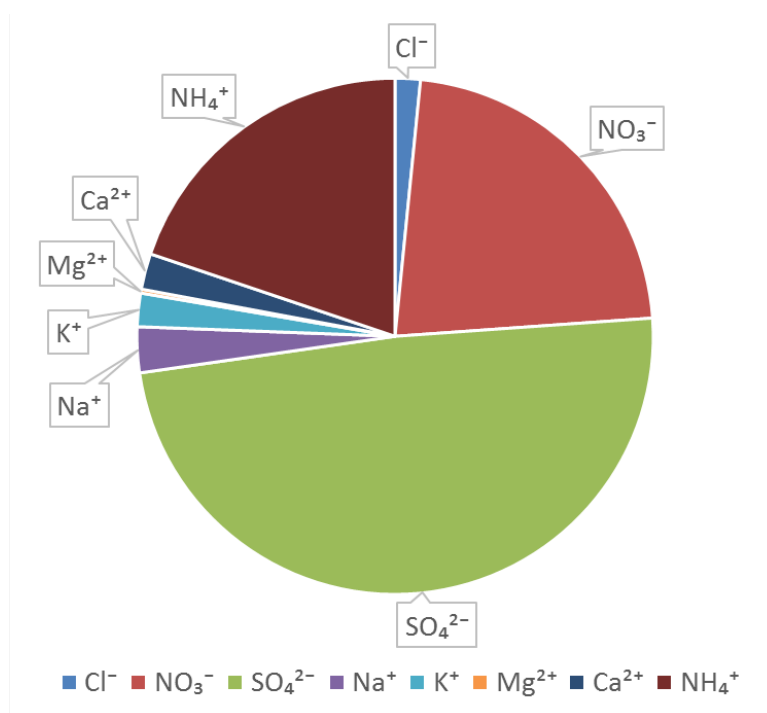


図 2-4 年平均値 (2014 年 11 月～2015 年 10 月) における PM2.5 無機イオン成分濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) の割合

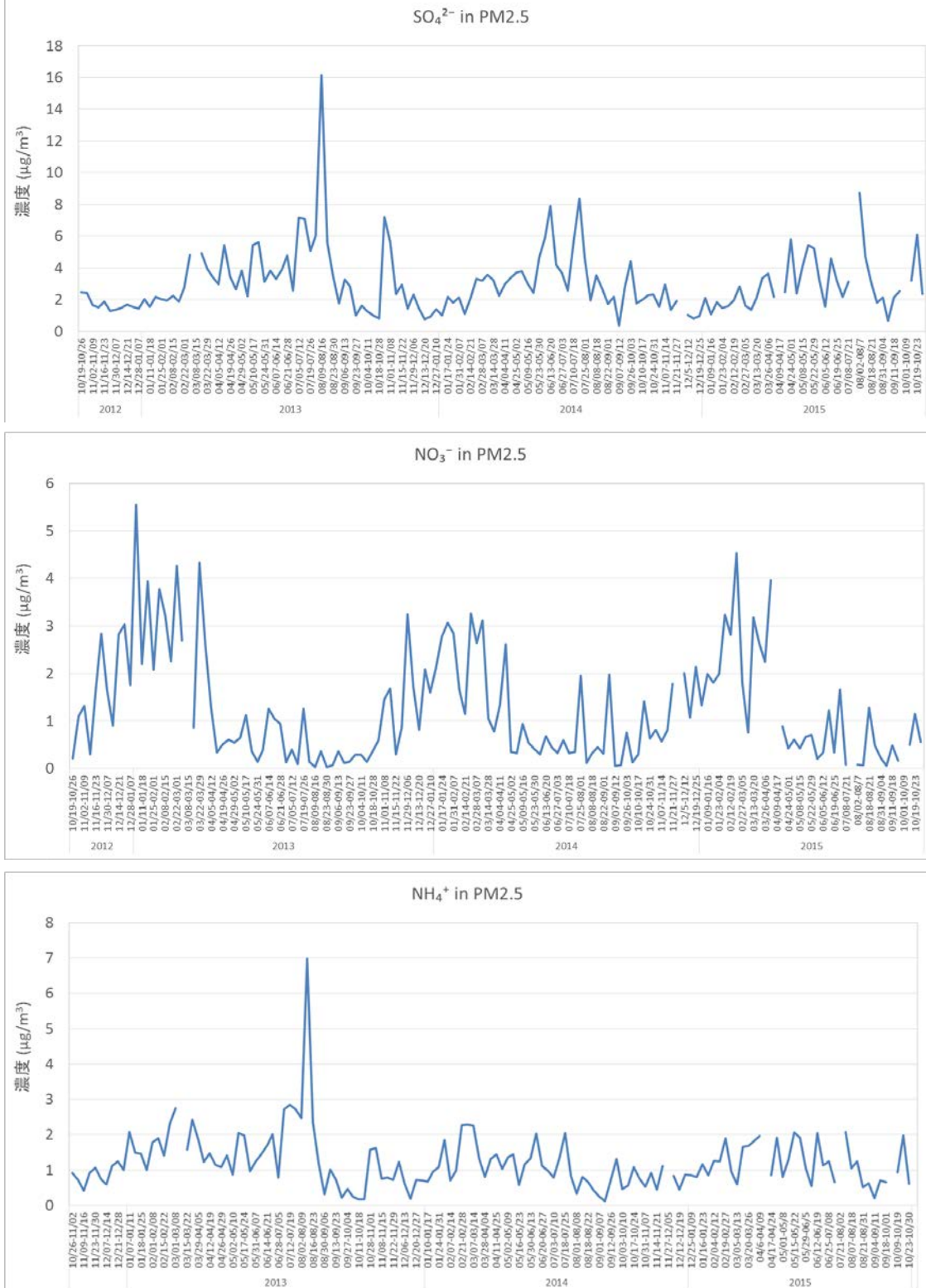


図 2-5 2013 年 10 月～2015 年 10 月の間の PM2.5 主要無機イオン (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+) 濃度の変動

3. PM2.5 成分の乾性沈着直接測定

3.1. 調査概要

REA 法による PM2.5 成分の乾性沈着フラックスを昼夜間毎に測定する集中観測を、計 4 回実施した (表 3-1)。各回において、REA 法によるサンプリングに同期させて、PM2.5 成分の鉛直プロファイル (濃度勾配) 測定も行った。1 日 2 回試料回収作業を行い、昼夜間別のサンプルセットを取得した。回収作業は、午前 9 時または 10 時に開始し、日中 (D)8 時間、夜間 (N)16 時間採取した。ただし、2015 年夏季の観測のみ、日の出時刻に合わせてサンプリングを行った (D:12 時間, N:12 時間)。鉄塔の高度 30m に 3 成分超音波風速計 (YOUNG, 81000) を設置し、10Hz の時間分解能で鉛直風速を測定した。また高度 30m、25m、20m、10m、6m、1m に複合気象センサー (VAISALA, WXT20) を設置し、林上と林内の気温、湿度、水平風速を測定した。鉄塔周辺のコナラは落葉広葉樹であり、第 1 回 (夏季 I) および第 4 回 (夏季 II) は完全に着葉し、第 2 回 (秋季) および第 3 回 (春季) は、一部落葉した状態であった。

表 3-1 集中観測実施期間および昼夜間サンプリング時間

	期間
第 1 回 (夏季 I)	2014 年 9 月 2 日～9 月 7 日
第 2 回 (秋季)	2014 年 11 月 27 日～12 月 5 日
第 3 回 (春季)	2015 年 4 月 9 日～4 月 17 日
第 4 回 (夏季 II)	2015 年 7 月 21 日～8 月 1 日

3.2. 乾性沈着測定方法

[フラックス測定]

本研究では、独自に開発した REA 測定システムを鉄塔最上部へ設置して (写真 3-1)、PM2.5 無機イオン成分のフラックスを昼夜間別に測定した。前項 (2. FM 多摩丘陵周辺域の PM2.5 成分濃度) の結果より、無機イオン成分の主要粒子は、硫酸アンモニウムと硝酸アンモニウムと考え、主に SO_4^{2-} と NO_3^- のフラックスを求めた。

REA 法とは渦相関法の考え方を基に、鉛直風速の変動が上向きの時と下向きの時に分けて物質を捕集して集積し、それぞれの濃度から上下の移動量を推定して鉛直方向のフラックスを求める測定法である(藤田ら、2014)。フラックスとは物質が単位時間あたりに単位面積を通過する物質の量を表す。REA 法では以下の式(3-1)に基づいてフラックスを求める。

$$F = \beta \times \sigma_w \times (C^+ - C^-) \quad \dots (3-1)$$

ここで、 F はフラックス、 β は実験的に求める係数、 σ_w は鉛直風の標準偏差であり、 C^+ 、 C^- はそれぞれ鉛直風が上向きの時と下向きの時の濃度を表す。ここでは-(マイナス)は鉛直方向下向きのフラックスを意味する。接地境界層内では熱と物質は似た拡散の挙動を示すため、超音波風速計により高時間分解能で測定可能な顕熱フラックスの β を式(3-2)から求め、その値をPM2.5の β として用いた。

$$\overline{WT} = \beta \times \sigma_w \times (T^+ - T^-) \quad \dots (3-2)$$

\overline{WT} は顕熱フラックス、 $(T^+ - T^-)$ は鉛直風上向きと下向きの平均気温差を表している。

図3-1にREA測定システムの構成を示す。3次元超音波風速計(Sonic anemometer)により鉛直風速を10Hzの時間分解能で測定し、鉛直風速の変動が平均値を上回る(または下回る)ときに電磁弁によりサンプリングラインを切替えた。ここで、鉛直風速の10分間の平均値を次の10分間のラインを切替える基準値とした。二つサンプリングラインの上流にサイクロンを設置し、分配部分で粒径の分級が起きないように設計した。サイクロンの規定流量に合わせて大気を5L/minで吸引し、サイクロンによって分級されたPM2.5をPTFEメンブレンフィルター(ADVANTEC、T080A074A 47mm)に捕集した。当該システムの捕集効率を確認するために、同仕様のサイクロンを用いて別途PM2.5をサンプリングし、参照濃度(reference)を測定した。

得られたフラックスをその物質の濃度(C)で割ることにより沈着速度(V_d)を求めた(式3-3)。沈着速度とは、物質の沈着のしやすさを現し、サンプリング時の大気汚染状況に依存しないため、森林の浄化能力を把握するのに適したパラメータである。

$$V_d = F / C \quad \dots (3-3)$$

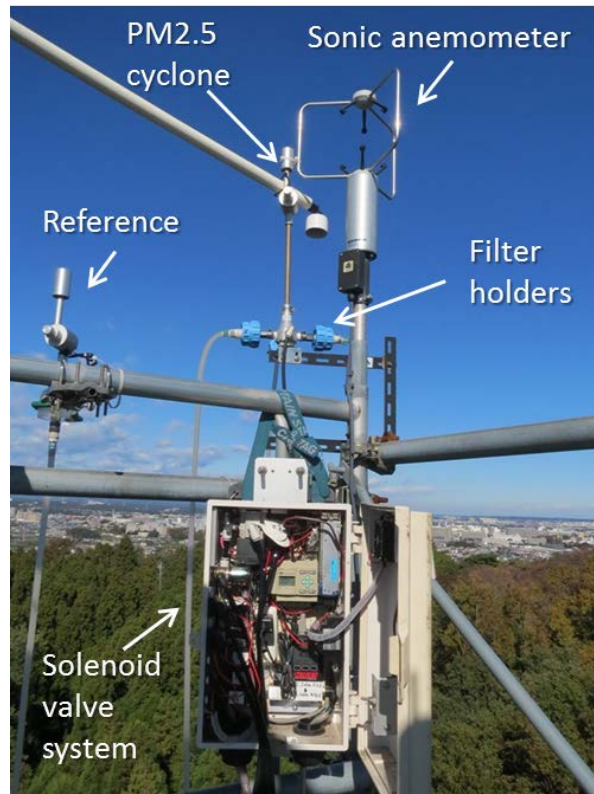


写真 3-1 大気観測鉄塔最上部に設置した REA 測定システム

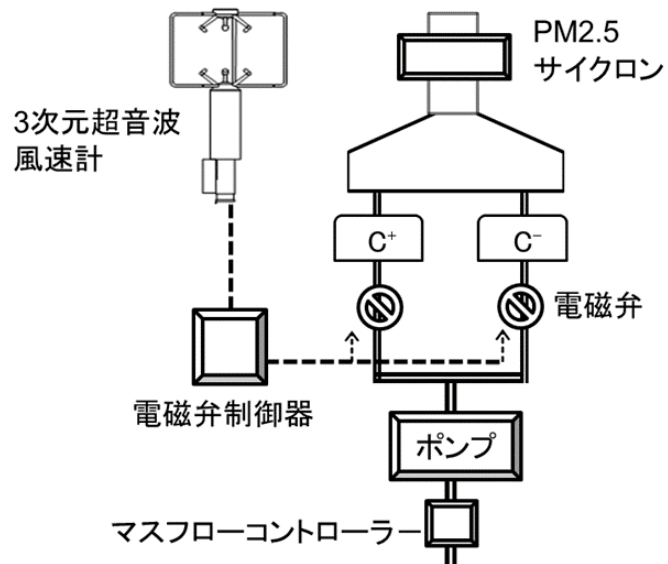


図 3-1 REA 測定システムの構成

[濃度勾配測定]

REA 法ではフラックスを直接測定することが可能であるが、フラックスだけでなく、鉛直方向の濃度プロファイル（濃度勾配）も乾性沈着の現象を把握するために有益な情報となる。ある物質が地表面へ沈着している場合、上空から地表にかけて濃度が減衰する。一方、逆の勾配（上空から地表にかけて増加）の時には、その物質は地表面から放出していることになる。さらに、勾配が大きいほどフラックスも大きくなる。

本研究では、REA 法によるサンプリングと並行して、林上 2 高度（30m、23m）において PM2.5 無機イオン成分を測定し、鉛直プロファイルの情報を得た(図 2-1)。NILU 型フィルターホルダー(東京ダイレック、NL-O-03)の最上流部に PM2.5 カットインパクター(東京ダイレック、NL-20-2.5A)を装着し、20L/min で大気を吸引してフッ素樹脂処理ガラス繊維フィルター(東京ダイレック、T60A20 47mm)上に PM2.5 を捕集した。

[サンプルの分析]

粒子を捕集したフィルターは、回収後ただちに試験管に密閉保存した。その後、超純水中に超音波抽出し、クロマトディスクでろ過して分析用試料とした。試料中に含まれる無機イオンを、イオンクロマトグラフ(Dionex、ICS-1100)を用いて定量した。

フィルターへの捕集量がフィルターブランクの標準偏差(σ)を下回った時は、検出下限以下と判定した。特に、REA 法の測定において、現システムでは流量を 5L/min より大きく設定して安定的に稼働させることは難しいため、検出下限値以下のサンプルが多かった。さらに、降水現象があるとウォッシュアウト（降水による大気中の物質の取り込み）が起こり、フラックスに影響を与え、沈着速度に森林の浄化能力以外の要素が入ることになるので、基本的に非降水時のデータセットを解析に用いた。

3.3. 結果および考察

3.3.1. REA 法による測定の検証

FM 多摩丘陵の観測鉄塔 30m において REA 測定システムにより測定した PM2.5 成分 (SO_4^{2-} および NO_3^-) の濃度を、参照濃度と比較した (図 3-2)。各成分の大気中濃度比はおおむね 1:1 に近い値を示した。 NO_3^- に関してはばらつきがあるが、これは SO_4^{2-} に比べて NO_3^- が低濃度であり、測定精度が相対的に低いことが主要因と考えられる。REA 測定システムはサンプリングラインが複雑であるが、比較結果より、PM2.5 のサンプリングラインへの損失やリークはないと考えられる。

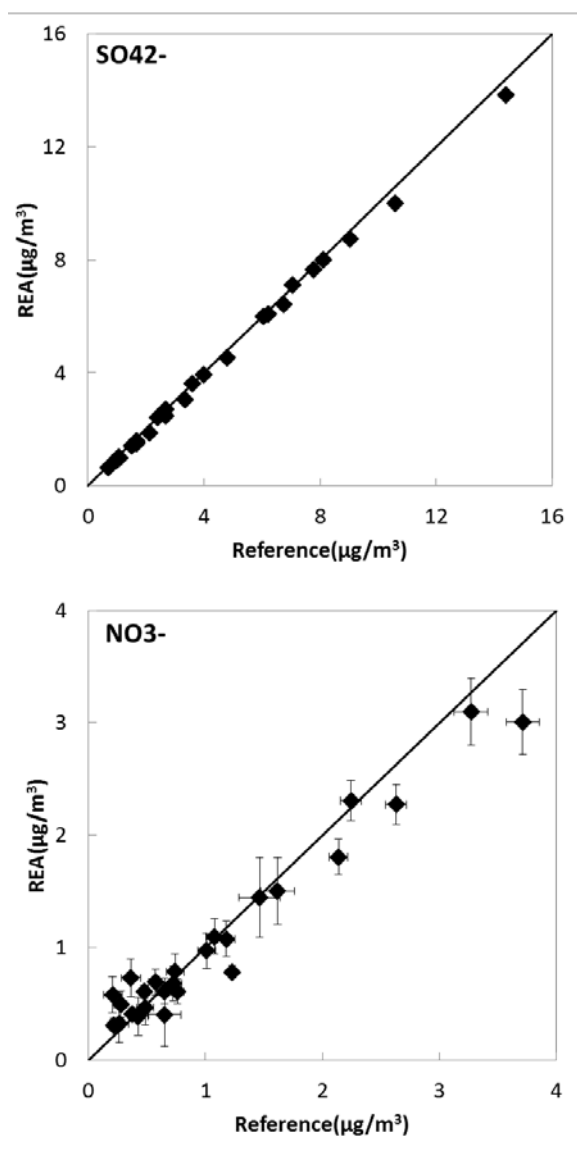


図 3-2 REA 測定システムによる PM2.5 成分濃度と参照濃度の比較

本研究のこれまでの測定（山崎ら，2015）において、当該地点の PM2.5 中の主な無機エアロゾルは $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と NH_4NO_3 の形態で存在することが分かっているが、今回の観測においても同様であった。

既往研究により、実験係数 β は 0.4 から 0.6 程度の範囲に収まると言われている（Milne et al., 1999）。図 3-3 に、観測 4 期間における $w'T'$ と $\sigma_w(T^+ - T^-)$ の 10 分平均値の比較を示す。式 3-2 より、この傾きが β を現し、4 期間平均値(0.49)として妥当な値であり、個々の 10 分平均値でも相関も高く、本観測において既往研究と同等の β 値が得られていると考えられる。

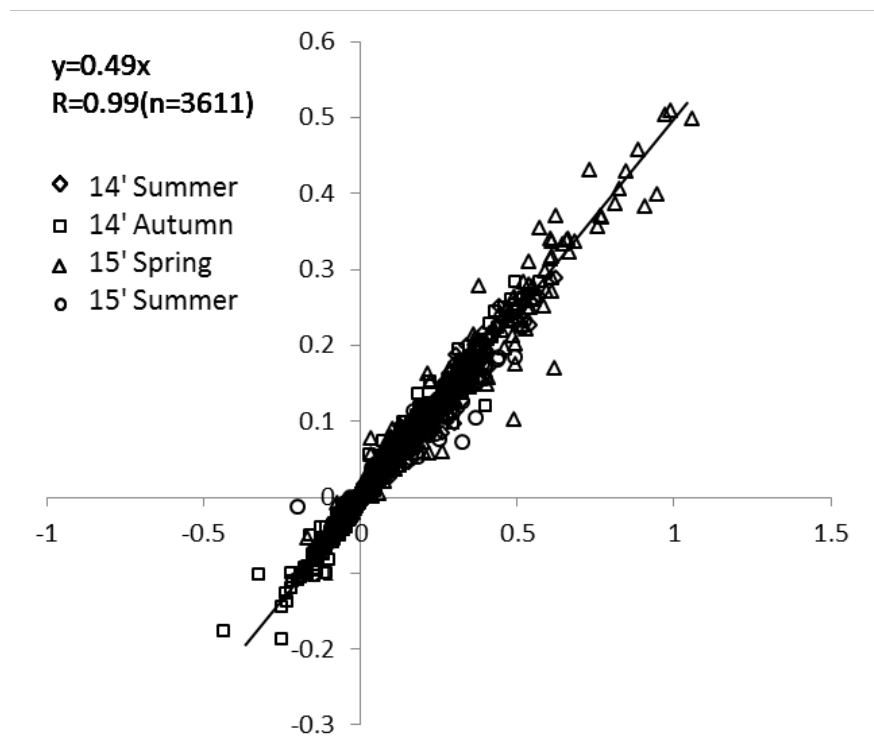


図 3-3 観測 4 期間における $w'T'$ と $\sigma_w(T^+ - T^-)$ の関係 (10 分平均値)

3.3.2. 沈着速度の比較

[フラックス測定結果]

REA 法によって SO_4^{2-} および NO_3^- の鉛直フラックスを測定し、式 3-3 より沈着速度を推定した。表 3-2 に、観測 4 期間中の各要素の平均値、図 3-4 に、4 回の集中観測で両成分 (SO_4^{2-} および NO_3^-) 共に沈着速度が有効に得られた期間のデータを示す。

同じ REA 測定システムで SO_4^{2-} のみを測定対象としたこれまでの観測 (Matsuda et al., 2015) の結果と、今回の観測の SO_4^{2-} の沈着速度を比べたところ、概ね同レベルであった。当該沈着速度のレベルは、日本の他の森林 (Matsuda et al., 2010) および欧米の森林で観測された沈着速度のレベル (Petroff et al., 2008) と概ね一致している。一方、観測期間ごとの沈着速度の平均値は SO_4^{2-} が $-0.04 \sim 0.47(\text{cm/s})$ であったのに対し NO_3^- は $1.4 \sim 3.1(\text{cm/s})$ となり、 SO_4^{2-} に比べて NO_3^- の沈着速度が相対的に大きい傾向が見られた。サンプルごとの両成分の沈着速度の差の検定 (Paired t-test) を行った結果、 SO_4^{2-} および NO_3^- の沈着速度には差が見られた ($p < 0.05$)。

図 3-4 より、 NO_3^- の沈着速度は、 SO_4^{2-} の沈着速度に比べて大きくばらついており、 $\pm 10 \text{cm/s}$ を超える外れ値も見られている。この原因として、 NO_3^- が比較的低濃度であり、 SO_4^{2-} に比べて濃度差 ($C^+ - C^-$) が精度良く得られていない可能性がある。実際に、図 3-4 において測定誤差を現すエラーバーが大きい時は大気中濃度が低く、不確実性が大きい傾向があった。

表 3-2 観測 4 期間中の風速 (W.S.)、気温 (Temp.)、相対湿度 (R.H.)、葉面積指数 (LAI) および PM2.5 成分濃度 (SO_4^{2-} 、 NO_3^-)

Period	W.S. (m/s)	Temp. (°C)	R.H. (%)	LAI	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	
					SO_4^{2-}	NO_3^-
2014 Summer	2.5±1.4	24.0±2.4	71±7	3.4	2.0	0.6
2014 Autumn	1.9±0.7	10.5±2.7	79±6	2.6	1.1	2.1
2015 Spring	2.1±1.3	13.9±3.9	64±11	1.8	4.9	2.1
2015 Summer	2.5±1.3	27.4±2.3	73±11	4.2	6.6	0.8

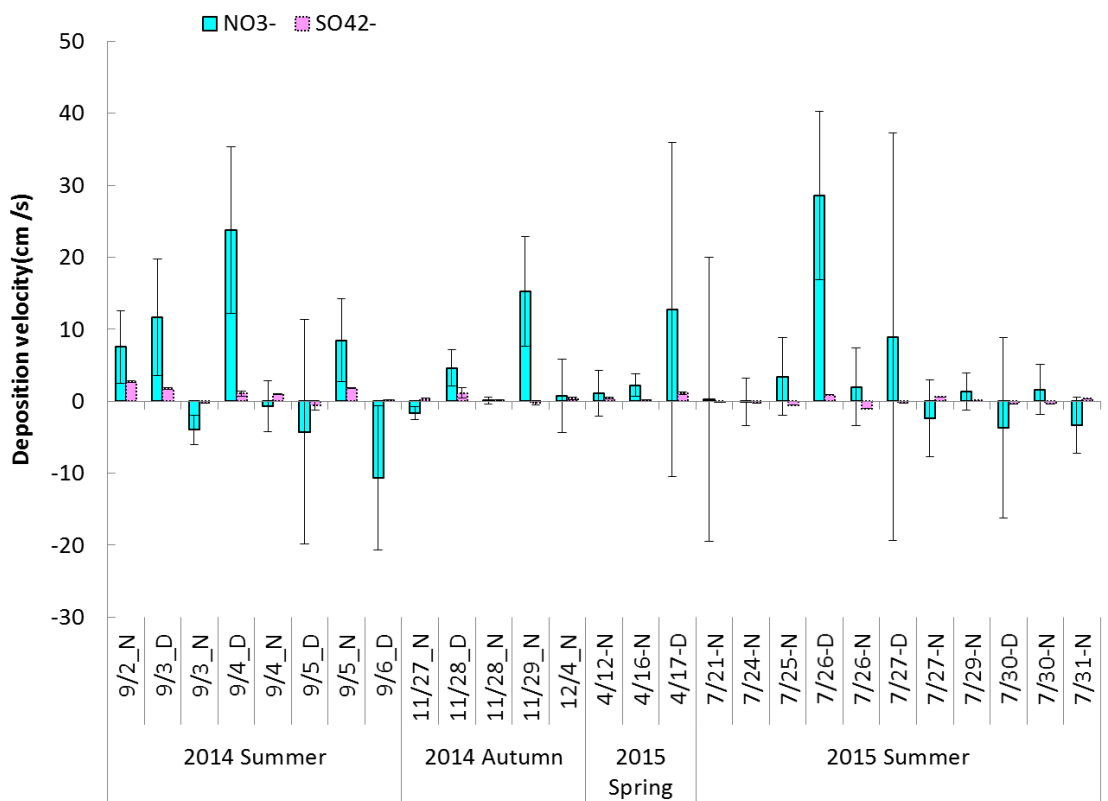


図 3-4 REA 法による PM2.5 成分 (SO₄²⁻、NO₃⁻) の沈着速度

不確実性の大きい外れ値を除外して比較するために、SO₄²⁻と NO₃⁻の沈着速度の 25 ~75 パーセンタイル値を抽出し再度検定を行った。比較の結果 (図 3-5)、外れ値を除いても、SO₄²⁻ に比べて NO₃⁻の沈着速度が有意に大きい(p<0.05)という結果が得られた。これまでに、濃度勾配法によってこの成分間差が示された例はあるが(Wyers and Duyzer, 1997; 山崎ら, 2015)、濃度勾配法より直接的にフラックスを測定する REA 法によってこの差が示された例はほとんどなく、SO₄²⁻ に比べて NO₃⁻の沈着速度が大きく成分間差があるという仮説を強く支持する結果が得られたと考えられる。

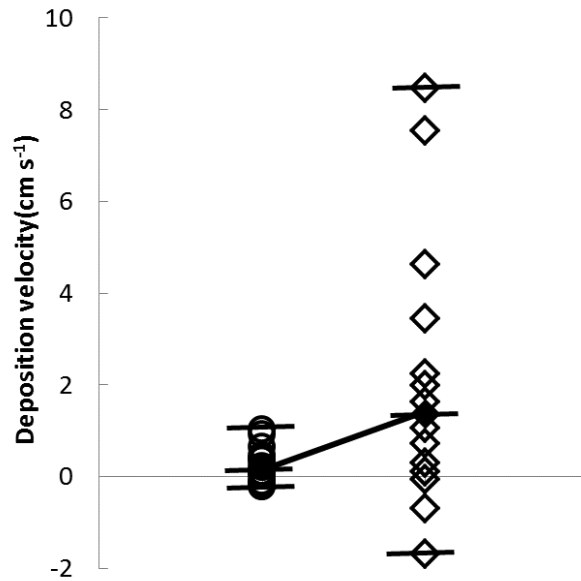


図 3-5 観測 4 期間における PM2.5 成分（左：SO₄²⁻、右：NO₃⁻）間の沈着速度の比較（25 パーセンタイル値以下、75 パーセンタイル値以上の値を除く）

[濃度勾配測定結果]

濃度勾配法では、以下の式 3-4 より沈着速度を求める。ここで V_d は沈着速度、 D は拡散速度、 ΔC は 2 高度間の大気中濃度差(30m-23m)、 C は 30m における大気中濃度を表し、 $\Delta C/C$ は減衰率を意味する。

$$V_d = -\frac{F}{C} = \frac{D\Delta C}{C} \quad (3-4)$$

D は、乱流の度合いを現すもので成分間に差はないと考えると、SO₄²⁻ と NO₃⁻ の間に沈着速度の差があるとすると、両成分間の $\Delta C/C$ に差が生じることになる。Fig.5 に林上における両成分の高度ごとの大気中濃度の平均値を示す。サンプルの期間は REA 法による観測の有効サンプル期間と合わせた。図 3-6 より、各観測において SO₄²⁻ に比べて NO₃⁻ は上方(30m)から下方(23m)にかけて減衰していることが分かる。全期間を通した両成分の減衰率の差の検定(Paired t-test)を行った結果、両成分の減衰率には差が見られた ($p < 0.05$)。したがって、同観測期間において、濃度勾配の測定結果からも林上において SO₄²⁻ と NO₃⁻ の沈着速度には成分間差があることが示唆された。

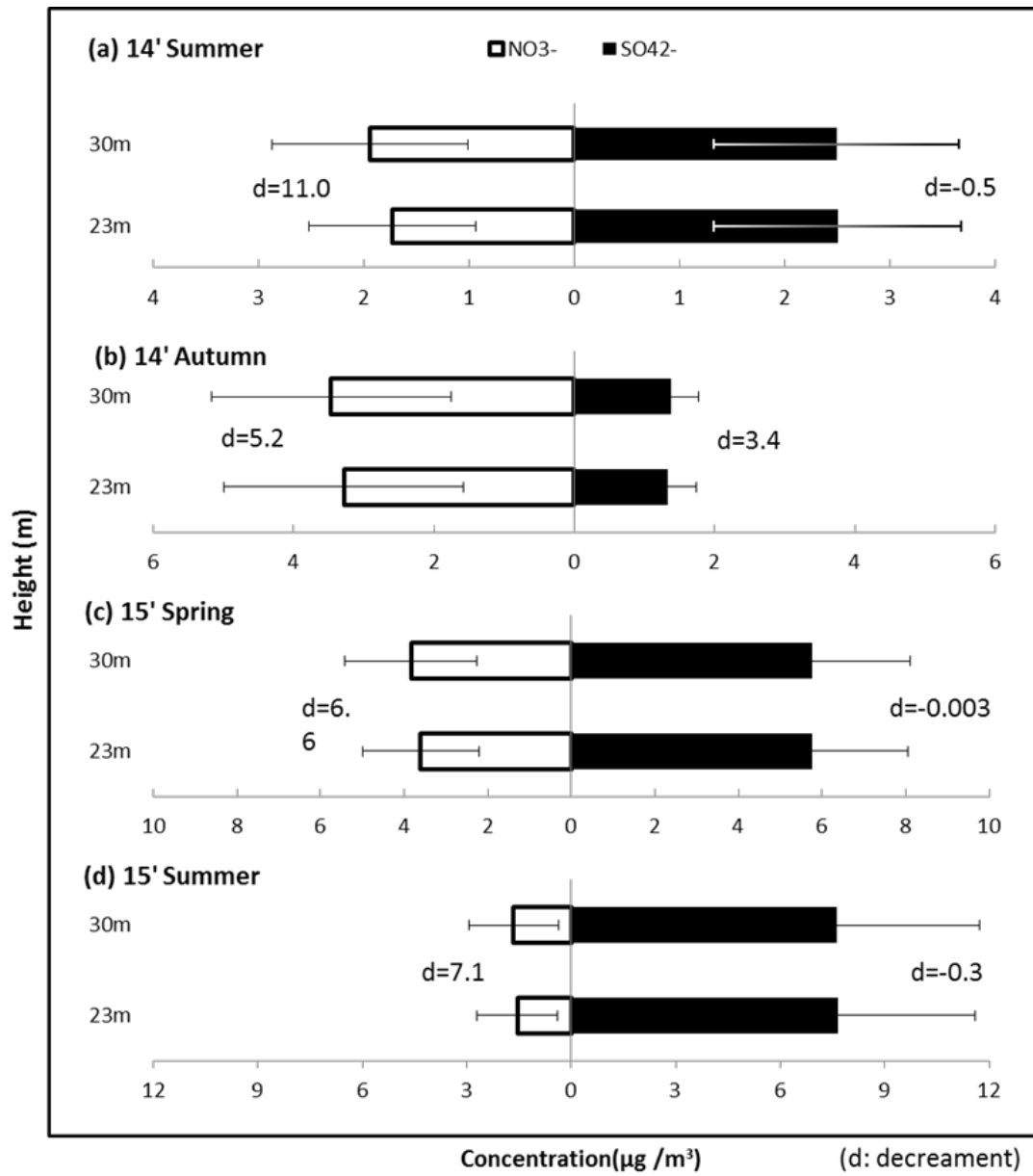
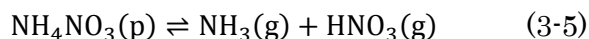


図 3-6 観測 4 期間における PM_{2.5} 成分 (SO₄²⁻、NO₃⁻) の濃度勾配および減衰率 (decrement: %)

3.3.3. 沈着メカニズムの差異

Wyers and Duyzer (1997)は、濃度勾配法により森林上での SO_4^{2-} と NO_3^- の沈着速度に成分間差がある可能性を示した。その際の考察で、 NO_3^- の沈着メカニズムについて、 NH_4NO_3 が半揮発性の粒子であり、大気中で以下のガス-粒子平衡が成り立つことに着目している。



ここで、p は粒子、g はガスをそれぞれ表す。気温が高いと NH_4NO_3 粒子は揮発し、ガス状の HNO_3 と NH_3 として存在する。これらのガスは反応性が高く森林等の地表面に吸収されやすいため、粒子の状態よりも速い速度で除去されると考えられる。特に HNO_3 の反応性は高く、その沈着速度は大きい。日射で暖められた沈着面直近の温度が、大気の温度よりも高ければ、沈着面直近で NH_4NO_3 粒子が揮発し、ガスとして効率よく大気から除去されることになる (図 3-7)。一方、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 粒子は大気中で揮発することはない、このようなプロセスを経ないため、両者の沈着速度に差が生じることになる。

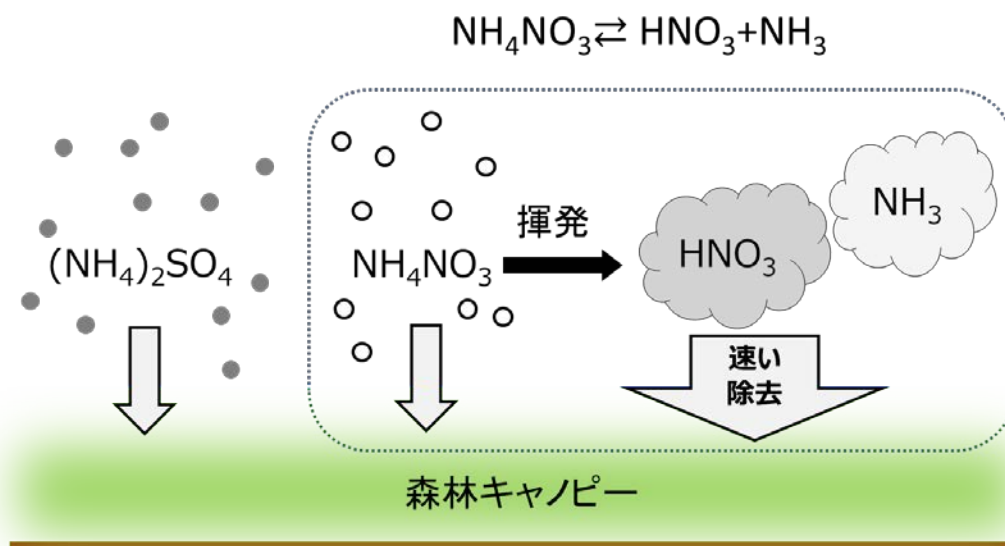


図 3-7 沈着面付近でのガス-粒子変換と乾性沈着の関係

本研究における観測結果をもとに、森林樹冠直上での気温上昇による NH_4NO_3 粒子の揮発に伴う平衡移動が沈着速度を増加させる可能性を検証した。複合気象センサーにより測定した気温の 10 分値を用いて、沈着速度の測定高度(30m)および樹冠直上(20m)の気温差を求めたところ、全期間を通して、日中は測定高度から樹幹直上にかけて気温が上昇する傾向があった。一方、夜間に関しては樹冠直上での気温上昇はほとんどみられなかった。なお、観測期間中は相対湿度が高かったため、粒子が潮解していた可能性がある。そのため以下の式 3-6 (Seinfeld and Pandis.,1996)より NH_4NO_3 の潮解湿度を算出し、相対湿度が潮解湿度を超過した期間を求めた。

$$\ln(\text{DRH}) = \frac{723.7}{T} + 1.6954 \quad (3-6)$$

DRH は NH_4NO_3 の潮解湿度[%]、T は気温[K]を表す。なお、潮解湿度は 10 分ごとに算出した。検証の結果、相対湿度が潮解湿度を超過したサンプルの割合は、日中は 67%、夜間は 94%であった。そのため多くの期間で粒子は潮解していたと仮定し、揮発の可能性を検証した。液滴中の NH_4NO_3 と、 HNO_3 および NH_3 の間には以下の平衡が成り立つ。



また、式 3-6 の平衡定数は以下のように表される。

$$K_{eq} = \frac{\gamma_{\text{NH}_4\text{NO}_3}^2 m_{\text{NH}_4^+} m_{\text{NO}_3^-}}{p_{\text{HNO}_3} p_{\text{NH}_3}} \quad (3-8)$$

ここで、 K_{eq} は平衡定数、 γ は活量係数、 m は重量モル濃度、 p は分圧を表す。さらに、この K_{eq} は気温によってパラメタライズされている。

$$K_{eq} = 4 \times 10^{17} \exp \left\{ 64.7 \left(\frac{298}{T} - 1 \right) + 11.51 \left[1 + \ln \left(\frac{298}{T} \right) - \frac{298}{T} \right] \right\} \quad (3-9)$$

観測期間中、測定高度と樹冠直上の気温差は最大で 1.1°C であり、その際の樹冠直上

の相対湿度(59.2%)は潮解湿度(59%)を超えていたため、樹冠直上で NH_4NO_3 は液滴として存在していたと考えられる。そこで、このときの K_{eq} を 2 高度で求め、高度ごとの粒子とガスの比を算出した。また、活量係数 γ も気温に依存するため、測定高度ごとに求めた $\gamma_{\text{NH}_4\text{NO}_3}^2$ で K_{eq} を除することで活量係数の影響を除外した。活量係数は Jacobson.(1997)による近似多項式から、気温と湿度を用いて求めた。なお計算上、観測地点は NH_3 、 HNO_3 、 NH_4NO_3 および H_2O のみが存在する単成分系であり、高度間で新たなガスおよび粒子の生成や消失はないと仮定する。検証の結果、 $K_{eq(20)} / K_{eq(30)} = 0.55 < 1$ となり、液滴の状態であっても気温の上昇に伴い NH_4NO_3 がガスとして揮発する可能性が示された。

NH_4NO_3 の揮発と沈着速度の関係を検証するため、図 3-8 に 30m から 20m にかけての気温上昇率と、 NO_3 の沈着速度の関係を示す。樹冠直上にかけて気温が上昇している期間は、気温の上昇に伴い沈着速度も大きくなる傾向があった。

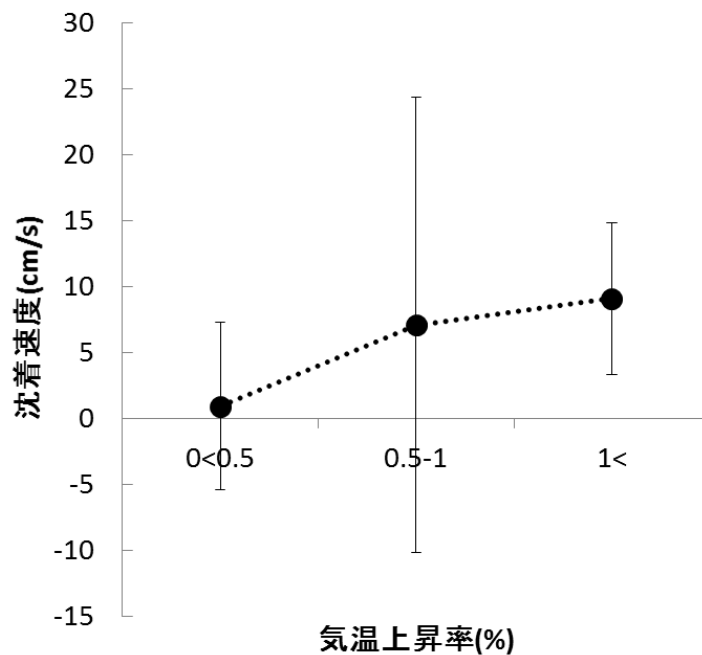


図 3-8 気温差 ($T_{20m} - T_{30m}$) と沈着速度の関係

一方、夜間においても SO_4^{2-} に比べて相対的に NO_3 の沈着速度が大きい期間が存在した(図 3-4)。前述したように、夜間は樹幹直上の気温上昇がみられないことから林上

において上記の仮説では説明がつかない。Wyers and Duyzer (1997)は、 NH_4NO_3 粒子の平衡移動は、気温の変化だけでなく、 HNO_3 の速い除去により沈着面直近の HNO_3 濃度がゼロ近くまで減少することが要因で起る可能性も示唆している。当該メカニズムを解明するには、より精度の高いフラックス測定が必要であり、今後の測定手法の開発が望まれる。

4. 総合評価

2章および3章の結果を踏まえて、当該地域のPM2.5の主要構成粒子である硫酸アンモニウム粒子と硝酸アンモニウム粒子の沈着の実態を総合的に評価する。

乾性沈着量(F)は、式3-3にもとづき対象成分の大気中の濃度(C)と沈着速度(V_d)の積から推定できる。

$$F = C V_d \quad \dots (4-1)$$

長期観測で得られた各サンプルの SO_4^{2-} および NO_3^- 濃度に、それぞれの沈着速度をかけて、各サンプリング期間の乾性沈着量(単位: $\text{mg}/\text{m}^2/\text{day}$)を計算した。 SO_4^{2-} と NO_3^- の沈着速度は、緩和渦集積法によるPM2.5成分の乾性沈着直接測定の不確実性の考察(3.3.2項)を考慮して、それぞれの25~75パーセンタイル間のデータの中央値を代表値として計算に用いた。

1年間(2013年11月~2015年10月)の濃度と沈着量の変動を、それぞれ図4-1、図4-2に示す。11月~2月の寒候期において、 SO_4^{2-} と NO_3^- の濃度は同程度であるが、乾性沈着量は SO_4^{2-} よりも NO_3^- の方が大きく推定された。4月~10月の暖候期においては、 SO_4^{2-} の濃度が NO_3^- の濃度よりも高いが、乾性沈着量は両成分で同程度であった。さらに、2.2項の考察から、PM2.5中の SO_4^{2-} と NO_3^- は、それぞれ、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と NH_4NO_3 として存在すると仮定して、年間乾性沈着量を試算したところ、 NH_4NO_3 の乾性沈着量は、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の乾性沈着量の約3倍であった。

これらの結果より、当該森林丘陵地は、PM2.5の主要構成粒子である硫酸アンモニウム粒子と硝酸アンモニウム粒子のレセプター(受容域)となっており、特に冬季の硝酸アンモニウム粒子を効率よく除去していることが明らかになった。

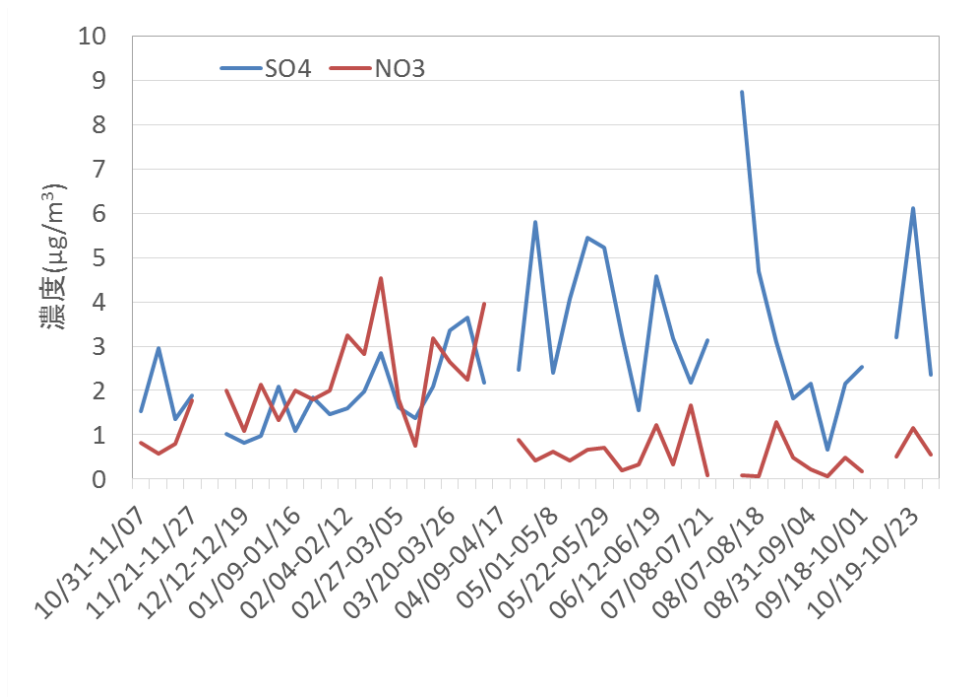


図 4-1 PM2.5 中の SO_4^{2-} および NO_3^- 濃度の変動 (2013 年 11 月～2015 年 10 月)

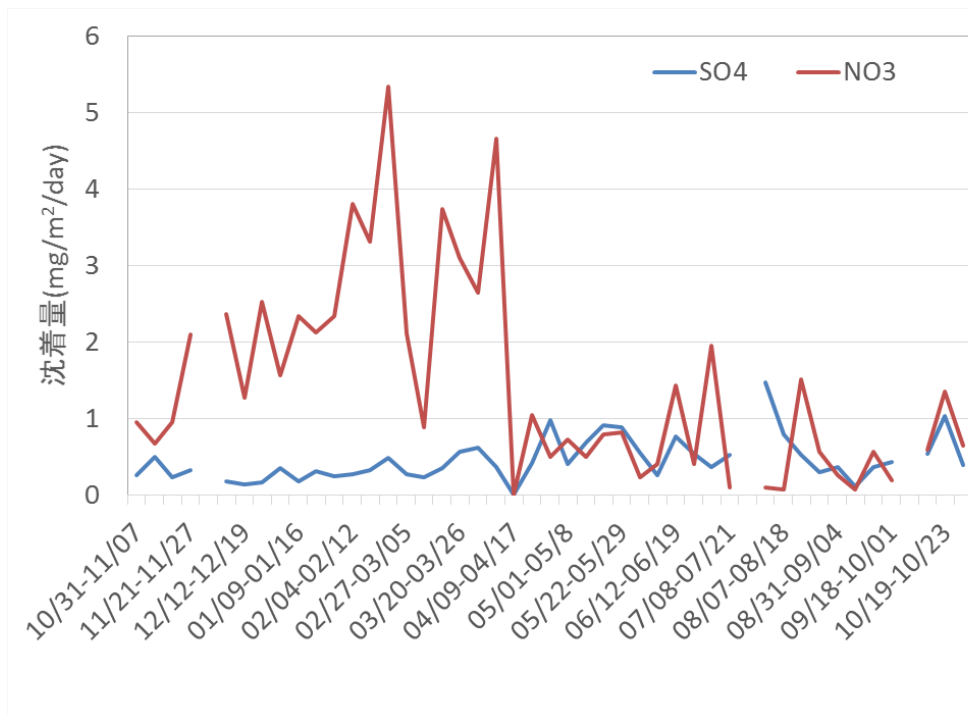


図 4-2 $2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 粒子 (SO_4) および NH_4NO_3 粒子 (NO_3) の乾性沈着量推定値の変動 (2013 年 11 月～2015 年 10 月)

5. まとめ

多摩川流域の森林丘陵地が、東京周辺域の PM2.5 の浄化に果たす役割を理解することを目的として、フィールドミュージアム多摩丘陵の大気観測鉄塔を利用した乾性沈着観測を実施した。年間を通じた PM2.5 成分の長期観測から、観測地周辺の PM2.5 は環境基準を達成できておらず、無機イオン成分の 90%は、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ の 3 成分から構成されていた。PM2.5 成分の鉛直方向の移動を直接測定する緩和渦集積法を利用して、計 4 回（2014 年 9/2～7、11/27～12/5、2015 年 4/9～17、7/21～8/1）の集中観測を実施した結果、PM2.5 中の硫酸塩と硝酸塩は鉛直下向きに移動、すなわち沈着していることが分かった。硫酸塩の沈着速度は、他地域の森林における観測値と同レベルの値を示したが、硝酸塩の沈着速度は、硫酸塩よりも有意に大きく、硝酸アンモニウム粒子の揮発に伴う沈着の促進によるものである可能性が示唆された。これらの結果より、当該森林丘陵地は、PM2.5 の浄化に寄与しており、特に冬季の硝酸アンモニウム粒子を効率よく除去していることが明らかになった。

大気汚染物質の乾性沈着直接測定は容易ではなく、先端的な手法の一つである緩和渦集積法によって、PM2.5 成分の沈着を直接測定した事例は、世界的に見ても少ない。当該手法を用いた今回の観測により、多摩川流域の森林丘陵地へ PM2.5 の主要成分である硫酸塩および硝酸塩が沈着していることが明らかとなり、その沈着速度は、他の地域の森林と同等あるいはそれ以上である可能性が示唆された。これは、PM2.5 の環境基準達成率が極めて低い東京周辺域における今後の PM2.5 の影響評価において重要な知見である。さらに、硝酸アンモニウム粒子の揮発に伴う沈着促進効果に関する知見は、他地域の森林でも起っている可能性があり、学術的にも貴重な観測データを得ることができたと考えられる。

6. 引用文献

藤田慎一, 三浦和彦, 大河内博, 速水洋, 松田和秀, 櫻井達也 : 越境大気汚染の物理と化学, 成山堂 (2014)

Jacobson, M. Z.: *Fundamentals of atmospheric modeling*, pp.476-510, Cambridge University Press, UK. (1997)

環境省 : 越境大気汚染・酸性雨長期モニタリング報告書 (平成 20~24 年度) (2014)

Matsuda, K., Fujimura, Y., Hayashi, K., Takahashi, A., Nakaya, K.: Deposition velocity of PM_{2.5} sulfate in the summer above a deciduous forest in central Japan, *Atmospheric Environment* **44**, 4582-4587 (2010)

Matsuda, K., Watanabe, I., Mizukami, K., Ban, S., Takahashi, A.: Dry deposition of PM_{2.5} sulfate above a hilly forest using relaxed eddy accumulation, *Atmospheric Environment* **107**, 255-261(2015)

Milne, R., Beverland, I.J., Hargreaves, K., Moncrieff, J.B.: Variation of the β coefficient in the relaxed eddy accumulation method. *Boundary-Layer Meteorology* **93**, 211-225 (1999)

Petroff, A., Mailliat, A., Amielh, M., Anselmet, F.: Aerosol dry deposition on vegetative canopies. Part I: Review of present knowledge. *Atmospheric Environment* **42**, 3625-3653 (2008)

Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N.: *Atmospheric chemistry and physics from air pollution to climate change* Second edition, WILEY-INTERSCIENCE (2006)

東京都 : 東京都環境白書 2015 (2015)

Wyers, G.P., Duyzer, J.H.: Micrometeorological measurement of the dry deposition flux of sulphate and nitrate aerosols to coniferous forest, *Atmospheric Environment* **31**, 333-343(1997)

山崎龍哉, 高橋章, 松田和秀 : 東京郊外の森林における PM_{2.5} 鉛直プロファイル観測による硫酸塩および硝酸塩の沈着メカニズムの差違, *大気環境学会誌* **50**(4), 167-175 (2015)

多摩川流域の森林丘陵地におけるPM_{2.5}の沈着量の評価

(研究助成・学術研究VOL. 45—NO. 323)

著 者 松田 和秀

発行日 2016年11月

発行者 公益財団法人とうきゅう環境財団

〒150-0002

東京都渋谷区渋谷1-16-14 (渋谷地下鉄ビル内)

TEL (03) 3400-9142

FAX (03) 3400-9141

<http://www.tokyuenvironment.or.jp/>