

温帯林および冷温帯林における粒子・ガス成分の 鉛直プロファイル観測による PM_{2.5} 硝酸塩沈着メカニズムの解明

16536008 徐 懋

(指導教員: 松田 和秀)

【はじめに】日本における化学輸送モデルによる PM_{2.5} のシミュレーションでは、PM_{2.5} 中の硝酸塩濃度を過大評価する傾向にある。また、PM_{2.5} 中の硝酸塩粒子は特に森林沈着面において、乾性沈着を推計する理論的なモデルにおける不確実性が最も大きい。そのため、東アジア地域における PM_{2.5} 中の硝酸塩粒子の乾性沈着プロセスを解明することは、窒素沈着だけでなく、PM_{2.5} を予測する化学輸送モデルの精度向上にも繋がる。日本の森林 (FM 多摩丘陵) で行われた先行研究 (山崎ら、2015 ; 本庄ら、2016) において、同じ PM_{2.5} に含まれる成分でも、SO₄²⁻ に比べて NO₃⁻ の沈着速度が相対的に大きい可能性が報告されている。その要因として、半揮発性である硝酸アンモニウム粒子が沈着面付近で揮発して沈着速度の大きい HNO₃ ガスとなり、効率よく沈着し除去されるという NO₃⁻ の沈着促進メカニズムが可能性であることが示唆された (硫酸塩粒子は不揮発性)。しかしながら、これらの先行研究ではフィルターパック法によって PM_{2.5} のサンプリングを行っていたため、捕集フィルター上での硝酸アンモニウム粒子の揮発によるアーティファクトの影響が懸念されていた。そこで、本研究では山崎ら (2015) の後継研究としてその不確実性を取り除くとともに、東アジア地域における PM_{2.5} 中の硝酸塩粒子の乾性沈着プロセスを解明することを目的として、以下の観測を行った。まず、上記のアーティファクトの影響を排除できるサンプリング方法であるデニューダ・フィルターパック法 (デニューダ法) を導入し、FM 多摩丘陵において山崎ら (2015) と同様に長期の鉛直プロファイル観測を行なった。さらに、先行研究の観測結果が FM 多摩丘陵に特有のものであることを検証するとともに、硝酸アンモニウム粒子の揮発が比較的生じにくい環境であると考えられる冷温帯林においても、デニューダ法を用いた鉛直プロファイル観測を行なった。

【方法】FM 多摩丘陵 (東京都八王子市) のコナラ林 (樹高 20m) 内に設置された高度 30m の鉄塔を用いて、林上 (30m) から林内 (8m) の間でデニューダ法による粒子およびガス状物質の鉛直濃度プロファイルを観測した。観測鉄塔の上記の 2 高度においてデニューダ・フィルターパックを設置した。デニューダ管の塗布液には塩化ナトリウム溶液 (9%NaCl+1%グリセリン、水 : エタノール=1 : 1) を用い、HNO₃ ガスのみを捕集した。フィルターパックの 1 段目では PTFE フィルターを用いて PM_{2.5} を捕集した。粒子の分級を行うため、規定流量 (5.5L/min) の吸引で PM_{2.5} を分級するサイクロンを用いた。フィルターパックの 2 段目ではナイロンフィルターを用い、1 段目の PTFE フィルター上で捕集した粒子が揮発して生成するガス成分を捕集した。観測は 2016 年 10 月 14 日から 2017 年 6 月 23 日の期間で行われた。葉面積指数 (LAI) の測定結果から、2016 年 10 月 14 日から同年 12 月 5 日および 2017 年 4 月 28 日から同年 6 月 23 日までを着葉期とし、その他の期間を落葉期とした。サンプリング時間は 1 週間とし、観測期間中連続して捕集した (2017 年 2 月 22 日から同年 4 月 28 日まででは欠測)。

天塩研究林 (北海道天塩郡) においても同様の手法で、カラマツの若齢林 (樹高 6m) 内に設置された高度 30m の鉄塔を用いて、林上 (16m) から林内 (2m) の間でデニューダ法による粒子およびガス状物質の鉛直濃度プロファイルを観測した。観測は 2017 年 7 月 21 日から同年 8 月 7 日の期間で行われた。サンプリング時間は 2 日間で、観測期間中連続して捕集した。各サンプルの無機イオン濃度をイオンクロマトフィーにより定量した。

【結果・考察】無機イオン当量濃度のイオンバランスから、FM 多摩丘陵および天塩研究林において、観測期間中の PM_{2.5} 中の硝酸塩は高度によらず、主に NH₄NO₃ を形成していた。図に FM 多摩丘陵 (着葉期と落葉期) と天塩研究林の森林における PM_{2.5} 中の NO₃⁻ と SO₄²⁻、およびガス状 HNO₃ の林上-林内間濃度プロファイル (林上における濃度を 1 とした相対値) を示す。FM 多摩丘陵では、着葉期において山崎ら (2015) が得た結果と同様に、林上

から林内への濃度減衰は、同じ $PM_{2.5}$ でも NO_3^- は SO_4^{2-} に比べて大きかった。一方、落葉期では NO_3^- と SO_4^{2-} の濃度減衰の差は明確には見られなかった。山崎ら (2015) の観測では、落葉期においても上記の差を検出していたが、デニューダ法による揮発率の考察から、この差はアーティファクトに起因していた可能性が示唆された。さらに、 $PM_{2.5}$ 中の NO_3^- の濃度減衰率は、気温および LAI と正の相関があった。気温のプロファイル等を考慮した総合的な解析の結果、着葉期において、樹冠上部の沈着面付近の気温が上昇することにより上記の NO_3^- 沈着促進メカニズムが顕著に働くことが明らかとなった。

天塩研究林での観測の結果、着葉期における FM 多摩丘陵での長期観測と同様、 $PM_{2.5}$ 中の NO_3^- の濃度減衰率は、 SO_4^{2-} より著しく大きかった。以上のことから、冷温帯林においても、上記の NO_3^- 沈着促進メカニズムが顕著に働くことが考えられ、この現象は FM 多摩丘陵に特異的でないことが示唆された。また、 NH_4NO_3 に関わる粒子-ガス解離定数の式を用いて、樹冠上部で気温が上昇する場合に揮発する NO_3^- の濃度を概算した結果、理論的に得られた NO_3^- の濃度減衰率の値は観測値と同様に、FM 多摩丘陵に比べ天塩研究林の方が約 2 倍大きくなった。FM 多摩丘陵では、樹冠上部の気温上昇による NO_3^- の揮発量は天塩研究林と比べて約 3 倍大きかったが、その大気中の NO_3^- の濃度に占める割合は相対的に低いため、濃度減衰率も小さくなると考えられた。一方、FM 多摩丘陵に比べ、天塩研究林では樹冠上部の気温上昇による $PM_{2.5}$ 中の NO_3^- の揮発量は小さいが、その大気中の NO_3^- の濃度に占める割合は著しく大きいため、濃度減衰率も同様に大きくなると考えられた。以上のことから、今後多地点において濃度減衰率の比較を行う場合、それぞれの条件を慎重に評価する必要があることが示唆された。

一般的な抵抗モデルでは、粒径のみに基づいて粒子の沈着速度を計算するため、同一粒径範囲の NO_3^- と SO_4^{2-} の沈着速度はほとんど同じ値になる。しかし、本研究では $PM_{2.5}$ 中の NO_3^- の濃度減衰率 (沈着速度に比例) は SO_4^{2-} に比べて大きい結果となり、この成分間差は NH_4NO_3 粒子のガス-粒子平衡のシフトという化学的性質に起因することが明らかとなった。今後はこの要因をパラメータとしてモデルに取り入れることで、精度よく $PM_{2.5}$ 中の NO_3^- の沈着速度を求めることができると考えられる。また、乾性沈着量の推定に用いられている乾性沈着推定法では、推定高度の濃度と沈着速度の積から乾性沈着量を求めることから、粒径などの物理的プロセスのみを考慮し、 $PM_{2.5}$ 中の NO_3^- と SO_4^{2-} で同様の沈着速度を用いる推計方法では、乾性沈着量を過小評価することになると考えられる。

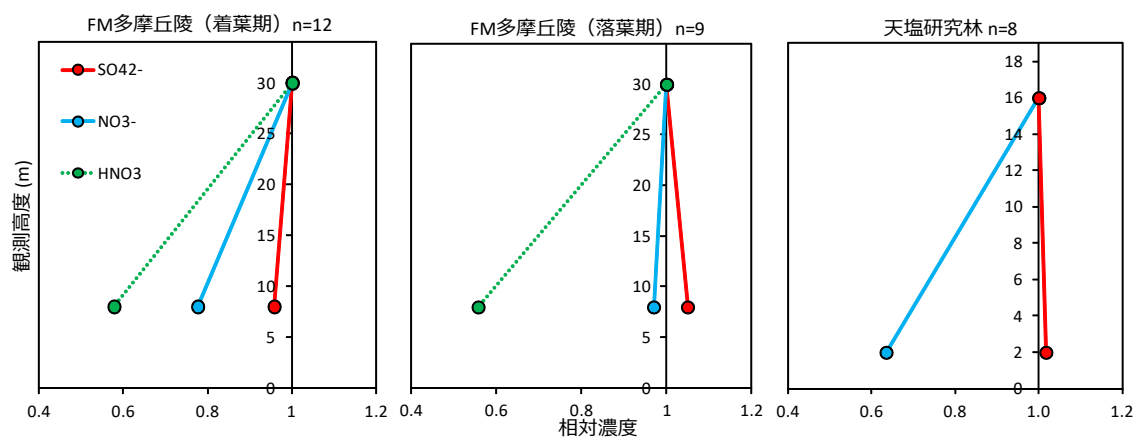


図 FM 多摩丘陵 (着葉期と落葉期) と天塩研究林の森林における $PM_{2.5}$ 中の NO_3^- (NO_3^-) と SO_4^{2-} (SO_4^{2-})、およびガス状 HNO_3 (HNO_3) の林上-林内間濃度プロファイル (林上における濃度を 1 とした相対値)

【引用文献】山崎 龍哉, 高橋 章, 松田 和秀: $PM_{2.5}$ の森林への乾性沈着メカニズム-硫酸イオン成分と硝酸イオン成分の差異-, 大気環境学会誌 50(4), 167-175 (2015).

本庄 孝明, 高橋 章, 松田 和秀: 緩和渦集積法を用いた $PM_{2.5}$ フラックス観測による東京郊外の森林における硫酸塩および硝酸塩の沈着速度, 大気環境学会誌 51(2016), 257-265 (2016).