

第31回酸性雨東京講演会

「反応性窒素の大気沈着について考える（第3回）」

主催：大気環境学会関東支部酸性雨部会

共催：大気環境学会酸性雨分科会、酸性雨研究会

日時：2019年3月15日（金）14：00～17：00

場所：電力中央研究所 大手町地区 733 大会議室

プログラム

1. 反応性窒素の乾性沈着メカニズム： NH_4NO_3 、 HNO_3 、 NH_3 の大気－森林間交換
松田 和秀（東京農工大学）
2. 森林におけるエアロゾル個数濃度の鉛直分布
反町 篤行（福島県立医科大学）
3. 沈着と化学反応をつなぐ：反応性窒素の多層陸面モデル
堅田 元喜（茨城大学 ICAS）

反応性窒素の乾性沈着メカニズム

NH_4NO_3 , HNO_3 , NH_3 の大気－森林間交換

松田 和秀
東京農工大学農学部

地球規模で問題となっている大気中の反応性窒素の生態系への過剰負荷は、窒素循環を乱して富栄養化をもたらし、生物多様性を失わせる驚異となっている。大気へ放出された大量の反応性窒素が生態系へ負荷される主なプロセスの中で、粒子状およびガス状の反応性窒素の森林への沈着プロセスは、極めて複雑で、そのメカニズムが十分に解明されていないことから、窒素負荷による生態系影響アセスメントを困難なものにしている。そこで、これまでアジアではほとんど行われていなかった森林へのガス状および粒子状反応性窒素の乾性沈着観測を行い、その実態を明らかにすることを目的として、研究プロジェクト「生態系への窒素負荷評価のためのガス・粒子状反応性窒素の沈着メカニズムの解明」を2016年に開始した。本プロジェクトは、2016年度から2018年度の期間、科学研究費補助金（JP16H02933）の助成を受けた。

異なる3つのタイプの森林において、 $\text{PM}_{2.5}$ およびガス成分の鉛直プロファイル観測¹⁾を実施した（写真）。大気成分のサンプリングには、デニューダ法およびフィルターパック法を用いた。また、FM多摩丘陵においては、緩和渦集積法によるフラックス観測も実施した^{2),3)}。鉛直プロファイル観測の結果、すべての観測地点において、キャノピー上からキャノピー内にかけて NO_3^- 濃度の減衰率が大きく、 SO_4^{2-} の減衰率を上回る現象が確認された。FM多摩丘陵におけるフラックス観測の結果、2016年10月14日から12月14日の間の沈着速度の代表値は、 SO_4^{2-} は0.80 cm/s、 NO_3^- は1.4 cm/s、 HNO_3 は1.9 cm/sと推計された³⁾。これらの SO_4^{2-} と NO_3^- の差は、 NH_4NO_3 の半揮発性に起因すると考えられ、沈着面近傍でガス（ HNO_3 , NH_3 ）への平衡移動が起こっていることが示唆された。一方、キャノピー内の HNO_3 の濃度が上昇することはなく、揮発した HNO_3 は速やかに沈着し除去されていると考えられた。 NH_3 は、他に成分に比べ、上向きのフラックス（放出）が多く出現した。上記の解析には、熱力学平衡モデル（ISORROPIA II）および双方向抵抗モデルを用いた。



東京農工大学FM多摩丘陵 北海道大学天塩研究林 タイ国サケラート環境調査所
写真 乾性沈着観測を実施した観測鉄塔

1) 山崎・高橋・松田, 大気環境学会誌 50, 167-175 (2015), 2) 本庄・高橋・松田, 大気環境学会誌 51, 257-265 (2016), 3) 坂本・中原・高橋・反町・堅田・松田, 大気環境学会誌 53, 136-143 (2018)

森林におけるエアロゾル個数濃度の鉛直分布

反町 篤行

福島県立医科大学 医学部 放射線物理化学講座

反応性が高い窒素（反応性窒素）であるガス状硝酸（ HNO_3 ）およびアンモニア（ NH_3 ）、粒子状硝酸塩（ NO_3^- ）およびアンモニウム塩（ NH_4^+ ）は、主に大気中では平衡状態（ $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{NH}_3$ ）であるが、気温および湿度などの環境条件の変化によってガス-粒子変換を繰り返していると考えられる。そのため、森林における反応性窒素の乾性沈着過程は非常に複雑である。環境汚染や富栄養化などに起因する森林生態系への反応性窒素の乾性沈着量の定量的な評価は国土の約7割を占める我が国においては重要な課題である。

これまで東京西部郊外に位置する東京農工大学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）において粒子成分（ SO_4^{2-} と NO_3^- ）の鉛直分布観測から、半揮発性である NO_3^- 粒子（ NH_4NO_3 ）は不揮発性の粒子（ SO_4^{2-} ）に比べて沈着速度が大きいことを見出し、それが森林内部の沈着面直近における NH_4NO_3 粒子の揮発および HNO_3 の優先的な沈着による沈着面直近の大気中 HNO_3 濃度減少に伴う平衡移動によるものであると推察されている（山崎ら，大気環境学会誌，2015）。また、森林における反応性窒素の乾性沈着過程を理解する上で、森林内部で起こる揮発やガス-粒子変換に対してエアロゾル個数濃度の変動、その鉛直分布や粒径分布などは有益な情報である。

本研究では、森林における反応性窒素の乾性沈着過程を解明するために必要な情報を提供することを目的として、FM 多摩丘陵において大気エアロゾルの鉛直分布に関するタワー観測を実施している（図1）。本講演では、エアロゾル計測器として電子式低圧インパクタ（ELPI+）を用いた $0.01\sim 7\ \mu\text{m}$ の粒径範囲（14ステージ）でエアロゾル個数濃度の鉛直分布や粒径分布などの観測結果を報告する。また、揮発やガス-粒子変換などの関連性について議論を行う。

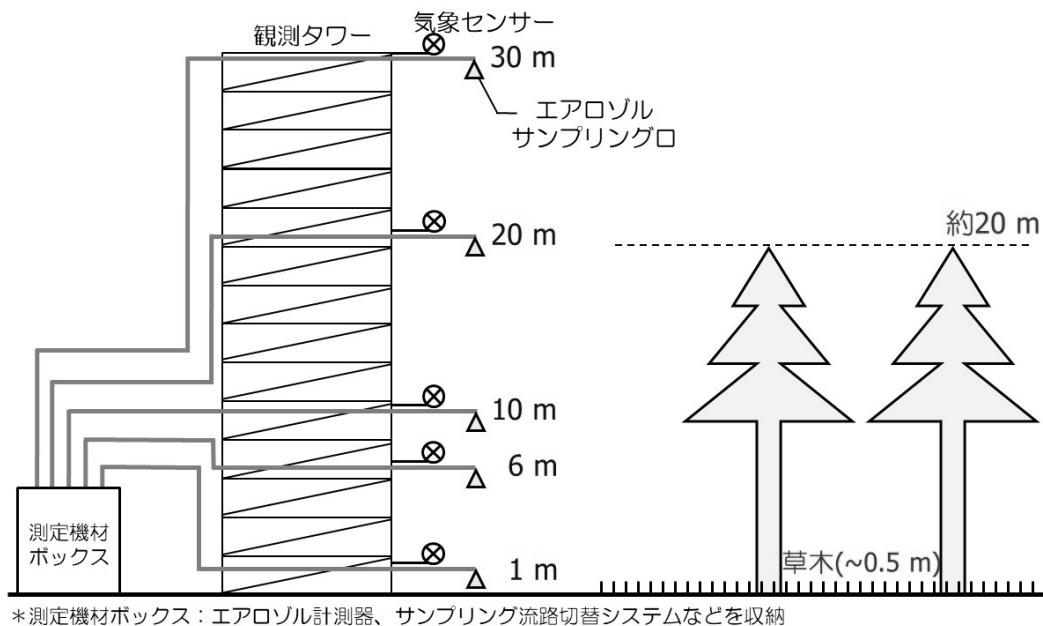


図1. 東京農工大FM多摩丘陵におけるタワー観測の概要.

沈着と化学反応をつなぐ：反応性窒素の多層陸面モデル

堅田 元喜

茨城大学 地球変動適応科学研究機関 (ICAS)

人間活動により大気に放出された反応性の高い窒素（反応性窒素）の森林への過剰な負荷は、森林生態系の窒素過剰状態とともに湖沼や沿岸の富栄養化等に繋がる。森林への窒素負荷過程の重要な経路である反応性窒素の乾性沈着は、林内の化学反応の影響を強く受ける (Nemitz et al., 2004)。そのメカニズムの解明と定量的な評価には、反応性窒素のガス-粒子転換とそれに伴うエアロゾルの個数濃度や粒径分布の変化（動力学）の過程を評価できる数理モデルが必要である。そこで、本研究では、発表者の多層陸面モデル SOLVEG (Katata et al., 2014) に、無機態の反応性窒素（ガス状 $\text{HNO}_3 \cdot \text{NH}_3$ 、微小粒子状 $\text{NO}_3^- \cdot \text{NH}_4^+$ ）のガス-粒子転換の過程を導入し、森林への現象の解明を目指した。

これまでの SOLVEG では、ガスとエアロゾルの質量濃度の予報方程式は成分ごとに独立であり、それらの相互作用とエアロゾルの動力学過程は考慮していなかった。本研究では、熱力学平衡モデル ISORROPIA-II (Fountoukis and Nenes, 2007) とトリプルモーメント・モーダル法 (Kajino et al., 2012) を導入し、無機態の反応性窒素の揮発（凝縮）量とエアロゾルの対数正規分布のパラメータ（全エアロゾル個数濃度、幾何平均粒径、標準偏差）の移流拡散・沈着・揮発（凝縮）に伴う変化を予測可能にした。改良したモデルを、東京都八王子市の温帯混交林（東京農工大学 FM 多摩丘陵）に適用した。計算結果との比較のために、2016年9月～11月にタワーで測定された森林上の HNO_3 と NO_3^- のフラックス（REA法）と森林内部の無機態反応性窒素の質量濃度（フィルターパック）および全エアロゾルの粒径別個数濃度（ELPI+）の観測結果を用いた。ガス-粒子転換速度を熱力学平衡モデルで計算した場合（gpcシナリオ）、粒子状 NH_4NO_3 の解離平衡定数を用いて計算した場合（pureシナリオ）、そしてガス-粒子転換を考慮しない場合（nogpcシナリオ）の3つの計算を行なった。

改良したモデルは、タワーで測定された森林上の運動量・熱・ CO_2 フラックスや森林内の風速・気温・湿度のプロファイルを再現した。森林内部の反応性窒素の質量濃度の大小関係（ $\text{HNO}_3 > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{NH}_3$ ）の観測結果は、揮発を考慮した gpcシナリオの結果と一致した。また、gpcシナリオでは HNO_3 と NO_3^- の沈着速度の大小関係も観測結果と近かった。これらの結果から、無機態の反応性窒素のうち HNO_3 と NO_3^- 濃度がガス-粒子転換の影響を最も受けやすいことが示唆された。なお、既往のモデル研究（例えば、Nemitz et al., 2004）で仮定されている pureシナリオでは、 NH_4NO_3 の解離平衡定数の過大評価により揮発量を過大評価し、 NO_3^- と NH_4^+ の濃度が大幅に減衰することがわかった。また、全エアロゾルの粒径別個数濃度の観測に見られた粒径 0.01-0.1 μm の樹冠下での放出（発生）傾向は、揮発による shrink で幾何平均粒径が減少することにより再現された。現状の乾性沈着モデル（スキーム）は、これらのプロセスを考慮していないために大気からの無機態反応性窒素の沈着による除去量と実際の乾性沈着量の推計に誤差をもたらしてしまうため、乾性沈着モデルに反応過程を組み込むための新しいフレームワークが必要である。

引用文献

Fountoukis and Nenes (2007) Atmos. Chem. Phys., 7, 4639-4659; Kajino et al. (2012) Atmos. Chem. Phys., 12, 11833-11856; Katata et al. (2014) Atmos. Environ., 97, 501-510; Nemitz et al. (2004) Atmos. Chem. Phys., 4, 1025-1045.