

PM<sub>2.5</sub>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違—

13MB-007：山崎龍哉

指導教員：松田和秀

## 1. はじめに

PM<sub>2.5</sub>は2009年9月に新たに環境基準が設定されたが、日本の多くの地点でその環境基準は達成されていないと考えられている（環境省，2014）。近年では大陸から日本へのPM<sub>2.5</sub>の越境大気汚染に関する研究事例も数多く報告されており（例えば、宮嶋・松田，2011）、日本の国土の多くを占める森林へのPM<sub>2.5</sub>の乾性沈着メカニズムを解明することは、陸域におけるPM<sub>2.5</sub>の除去および森林の保全という二つの観点から重要である。既往研究では、森林上における乾性沈着観測からエアロゾル成分間で沈着速度が異なる可能性が指摘されているが（Wyers and Duyzer, 1997; 高橋・若松, 2004）、PM<sub>2.5</sub>の成分間差違に関する観測事例は極めて少なく、現象の解明には至っていない。現状において、東アジアを対象にした長距離輸送モデルにおいてエアロゾルの沈着速度は粒径別に設定されており（鶴野ら, 2013）、成分間の沈着メカニズムについては考慮されていない。このような背景のもと、本研究では、PM<sub>2.5</sub>の森林への乾性沈着メカニズムの解明に資するため、その成分間差違に関する知見を蓄積することを目的とし、森林上から森林内部にかけて大気中濃度の鉛直分布（プロファイル）を、年間を通して観測することにより無機イオン成分の乾性沈着プロセスの特徴を明らかにする。

## 2. 方法

### 2.1 長期観測

本研究では、林上から林内に至る濃度の勾配を観測することによって沈着という現象をとらえた。2012年10月19日～2014年9月1日の期間、東京都八王子市にある東京農工大学FM多摩丘陵内に設置してある鉄塔を用いて濃度プロファイルの観測を行った。大気観測鉄塔の高さは30mであり鉄塔周辺の樹木はコナラでキャノピー高は約20mであった。気象計については3次元超音波風速計（測定項目：気温、水平風速、鉛直風速）を30m、8mに設置し、複合気象計（測定項目：気温、湿度、水平風速、降水量）を30m、25m、20m、10m、6m、1mに設置した。また、エアロゾルサンプラーは鉄塔の30m、23m、8m、1mの高度に設置し濃度測定を行った。2.5μmカットインパクト付ローボリュームエアサンプラーを用いてテフロンコーティングガラス繊維フィルター上にPM<sub>2.5</sub>を捕集した。また、エアロゾルを捕集するフィルターの後段にアルカリ含浸フィルターを装着し、酸性ガス（SO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>\*）を捕集した（アルカリ含浸フィルターに捕集されたNO<sub>3</sub><sup>-</sup>をHNO<sub>3</sub>\*とした）。アルカリ含浸フィルターはセルロースフィルターに6%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+2%グリセリンを含浸させて作成した。大気の吸引流量は、PM<sub>2.5</sub>インパクトの規定流量である20L/minで吸引し、長期観測では1週間毎にフィルターを交換した。

### 2.2 集中観測

濃度プロファイルの日内変動および、PM<sub>2.5</sub>の無機イオン成分による沈着挙動の相違をより詳細に調べるため、長期観測の測定項目にガス（NH<sub>3</sub>）を追加して集中観測を計3回行った。第1回は、2013年7月26日～8月2日の期間、1日に4回サンプリングを行った（6:00-10:00、10:00-14:00、14:00-18:00、18:00-6:00）。また、第2回、第3回は、それぞれ2014年の7月25日～8月1日、9月1日～9月7日の期間に実施し、1日に3回サンプリングを行った（10:00-14:00、14:00-18:00、18:00-10:00）。ここで、NH<sub>3</sub>ガスについては、セルロースフィルターに5%H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+2%グリセリンを含浸させ作成した酸含浸フィルターを通常観測の測定項目に加えて装着し測定を行った。

試料の分析については、長期観測および集中観測ともに、粒子および酸含浸フィルターは純水に、アルカリ含浸フィルターは0.05% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>に浸し超音波洗浄機で抽出した後、抽出液を濾過してイオンクロマトグラフィーで無機イオン成分を定量した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 長期観測

4 高度における濃度プロファイルを観測した結果、季節や高度によらずPM<sub>2.5</sub>中の無機エアロゾルの90%以上をSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の3成分が占め、イオンバランスから判断して、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>およびNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>で塩を構成していると考えられた。図1に通常観測における粒子およびガスの濃度プロファイルを示す。なお、濃度プロファイルは30mの濃度との比で示し規格化した。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>とともに、概ね全期間を通して樹冠上の濃度減衰率よりも樹冠下の濃度減衰率の方が大きく、いずれの季節においても、両成分間のプロファイルに明確な差が現れ、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>に比べてNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の濃度が林床方向へ大きく減衰していた。樹冠の上下で減衰率が異なるのは、乱流拡散の度合いによるものと考えられた。両成分の沈着速度は、夏季に大きく冬季に小さかったと考えられ、夏季の高湿度下における粒子成長、および、葉面の濡れ頻度と葉面積の増加による捕捉率の上昇が沈着速度を増加させたことが示唆された。成分間のプロファイルの差の要因として、以下の二つのプロセスの影響による可能性について、気温のプロファイルをもとに考察した。(1) 日中の森林樹冠直上での気温上昇によるNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>粒子の揮発に伴う平衡の移動。(2) 沈着速度の大きいHNO<sub>3</sub>の優先的沈着による沈着面近傍の大気中HNO<sub>3</sub>濃度の減少に伴う平衡の移動。図2に12時から16時の平均気温の鉛直分布を示す。冬季と春季は、30mと20m(樹冠直上)の間と10mと1m(林床直上)の間、ともに下方の気温が高い傾向を示し、日射により暖まった樹冠および林床直近でのNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>の揮発がNO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度の減衰を促進していたと考えられ、林上、林内共に上記(1)の影響を受けていた可能性が示唆された。一方、夏季と秋季は樹冠が発達し日射が遮られることによって林床の気温上昇は抑えられ、林内において上記(1)の影響は小さかったと考えられた。夏季のLAIは全ての季節の中で最も大きく、上記(2)に起因する成分間差があった可能性が示唆された。測定上のアーティファクトによる影響が小さい低温時のサンプルにおいても林上および林内での濃度減衰はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>に比べNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が大きくなり、成分間による森林における沈着過程の差異は明らかであると考えられた。30mから1mにかけていずれの高度間においてもNO<sub>3</sub><sup>-</sup>はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

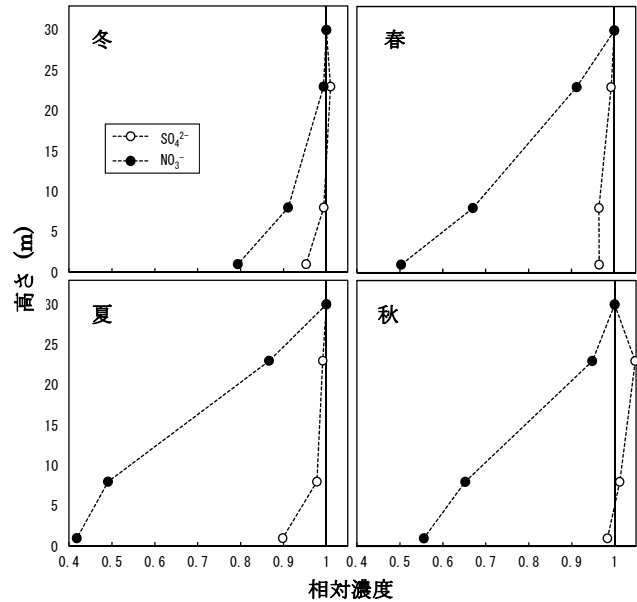


図1 PM<sub>2.5</sub>中無機イオン濃度の鉛直分布

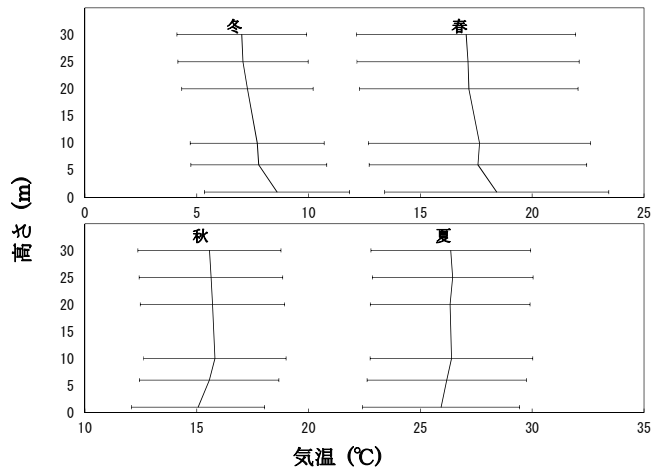


図2 12:00-16:00の平均気温プロファイル

に比べて明らかに減衰率が大きく、 $\text{HNO}_3$ としてより多く樹冠から林床へかけて沈着していたことが示唆された。

### 3.2 集中観測

図3に2014年に測定した粒子およびガス濃度プロファイルの集中観測結果を示す。なお、濃度プロファイルは30mの濃度で規格化してある。 $\text{HNO}_3$ は $\text{SO}_2$ に比べて反応性が高いことから、 $\text{HNO}_3^*$ の濃度減衰は $\text{SO}_2$ よりも大きくなると考えられるが、濃度減衰率について各高度および時間帯においてt検定を行ったところ、有意差は見られなかった。これは、樹冠および樹冠下における $\text{NH}_4\text{NO}_3$ の揮発による $\text{HNO}_3$ の供給が起きていると考えられた。 $\text{NH}_3$ は日中に林床付近の濃度が高い傾向が見られ、林床付近から放出していることが分かった。集中観測で測定したガスにおける $\text{NH}_3$ のモル濃度割合は約7割を占めており、 $\text{NH}_3$ の濃度プロファイルから $\text{NH}_4\text{NO}_3$ の平行移動を捕らえることはできなかった。しかし、 $\text{SO}_4^{2-}$ と $\text{NO}_3^-$ の減衰の差を $\text{NH}_4\text{NO}_3$ の揮発分と考え、その濃度を反映させた $\text{HNO}_3^*$ 濃度プロファイルを作成したところ、日中で濃度減衰が大きく夜間で濃度小さい傾向が見られたことから、日中における $\text{NH}_4\text{NO}_3$ の揮発が示唆された。

#### まとめ

(1)、(2)のいずれの要因も $\text{NO}_3^-$ は沈着面直近で $\text{HNO}_3$ にガス化し、 $\text{SO}_4^{2-}$ よりも効率よく大気から除去されることを示しており、 $\text{PM}_{2.5}$ の乾性沈着の推計において沈着速度の成分間差を考慮する必要性が示唆された。高い精度の乾性沈着の計算が求められる大気圏-生物圏相互作用、大気沈着の生態系影響、ソース・レセプター解析などの研究に、長距離輸送モデルを使用する際には、粒子の沈着速度は粒径区分別だけでなく、成分毎にも設定することが望まれる。

#### 引用文献

環境省：環境白書，平成26年版，pp.267（2014）.  
 宮島 洋子，松田 和秀：大気環境学会誌，46(2)，119-123（2011）.  
 高橋 章，若松 孝志：大気環境学会誌，39(1)，55-56（2004）.  
 鵜野ら，：大気環境学会誌，48(6)，274-280（2013）.  
 Wyers, G.P., Duyzer, J.H.: Atmospheric Environment, 31(3), 333-343（1997）.

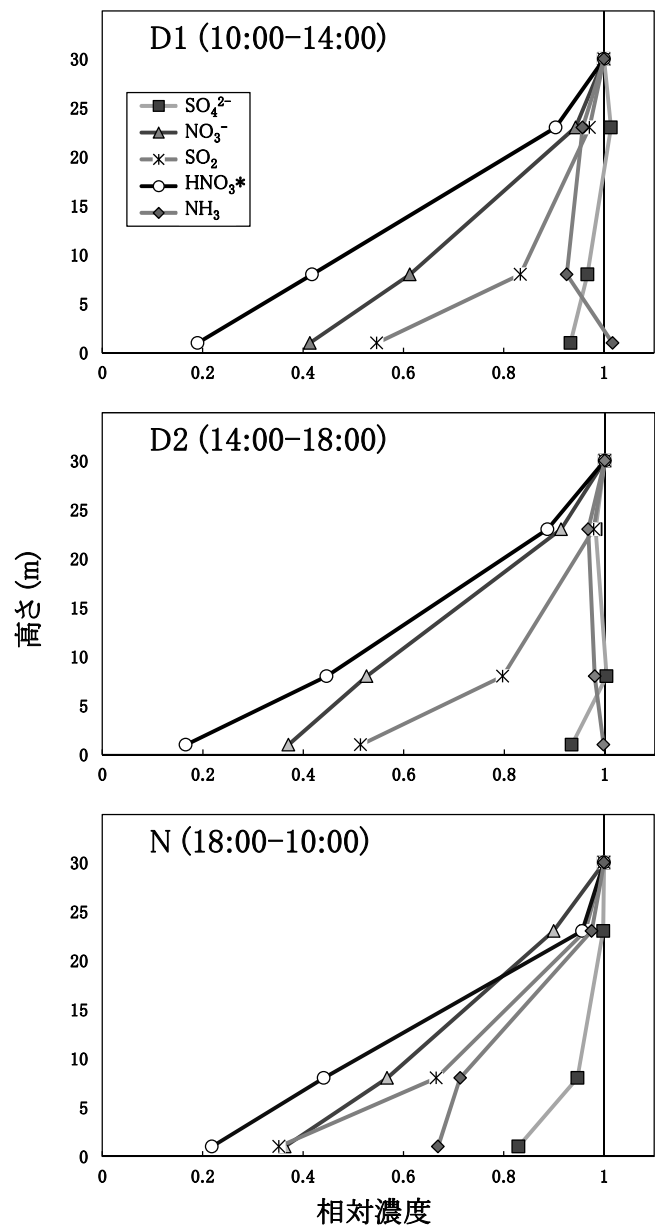


図3 集中観測における濃度プロファイルの日内変動