

## 学位（博士）論文要旨

落葉広葉樹林における硝酸ガスおよび粒子状硝酸塩の乾性沈着メカニズムに関する研究

環境資源共生科学専攻 環境保全学大講座

武 照杰

人間が安全に活動できる範囲とその限界点を定義する概念である「プラネタリーバウンダー」において、反応性窒素 (Reactive nitrogen: Nr) の生物地球化学的循環の汚染は地球の限界を超過したと評価されている。化石燃料の燃焼や化学肥料の施肥等の人為活動は、環境中に過剰な Nr を放出してきた。大気へ放出された Nr はその形態を変化させながら広域に輸送され、大気汚染を引き起こして健康に影響を及ぼすだけでなく、最終的に地表面へ過剰に大気沈着することで窒素循環を攪乱し、富栄養化や生物多様性の損失を引き起こす。アジア地域は、世界の中でも特に Nr 大気沈着による生態系への影響のリスクが高いと考えられており、当該地域における Nr の環境・生態系への影響評価が課題となっている。Nr 大気沈着の主要なプロセスとして、降水に取り込まれて落下する湿性沈着とガス状あるいは粒子状の Nr が植生等の地表面と直接接触して付着する乾性沈着があり、後者の乾性沈着プロセスのメカニズムはその現象の複雑さから未解明な部分が多く、沈着量推計の妨げとなっている。ガス状 Nr の一つである硝酸ガス ( $\text{HNO}_3$ ) は、反応性や水溶性が極めて高く地表面に容易に乾性沈着する成分と考えられている。しかしながら近年の研究で、 $\text{HNO}_3$  は、大気から森林へ沈着するだけでなく森林から大気へ放出される現象も観測されている。この放出現象は、 $\text{PM}_{2.5}$  の主要構成粒子である半揮発性の  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  粒子の揮発に伴うガス-粒子変換 ( $\text{HNO}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) と関連している可能性が示唆されている。このような現象は、大気と森林間の正味のフラックスを観測して捕らえられたものであり、森林内部での  $\text{HNO}_3$  の沈着・放出プロセスにまで踏み込んだ研究事例は極めて少なく、その沈着源や放出源については明らかになっていない。以上の背景から、本研究では、森林における  $\text{HNO}_3$  および粒子状硝酸塩 ( $\text{NO}_3^-$ ) の乾性沈着メカニズムを解明することを目的として、東京農工大学 FM 多摩丘陵の森林において、関連成分の鉛直プロファイルおよびフラックス観測を行った。特に、樹冠下部の沈着源および放出源を明らかにするため林上から林床にかけての鉛直プロファイル観測を行った。

FM 多摩丘陵の森林内に設置された観測鉄塔を用いて、林上 (30 m) および林床付近 (2 m, 0.2 m) の 3 高度において、デニューダ・フィルター・パック法による  $\text{HNO}_3$  の鉛直プロファイルを 1 週間のサンプリング頻度で年間を通して測定した (長期観測)。その結果、着葉期と落葉時ともに  $\text{HNO}_3$  の濃度は林上 (30 m) から林床付近 (2 m) にかけて顕著に減少し、この間で沈着していることが示唆された。一方、林床付近の 2 m から 0.2 m の間では  $\text{HNO}_3$  濃度の減少は著しくなく、場合によっては増加するわち放出のプロファイルを示した。日中、日射が当たることによる林床付近の温度上昇が  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  粒子の揮発を促進して  $\text{HNO}_3$  が発生し、林床のプロファイルに影響を与えた可能性が示唆された。熱力学平衡モデルを用いて  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  粒子の揮発を理論的に計算したところ、林床での温度上昇により 2 m - 0.2 m 間の放出フラックスが発生する可能性があることが示唆された。一方で、30 m - 2 m 間で  $\text{HNO}_3$

濃度は顕著に減衰しており、このような林床付近での  $\text{HNO}_3$  放出は林上には至らず、長期平均的に見ると、森林は  $\text{HNO}_3$  の沈着源であり、林床付近で放出された  $\text{HNO}_3$  は森林上の  $\text{HNO}_3$  にほとんど影響を与えないことが明らかとなった。次に、1週間のサンプリングでは把握できない  $\text{HNO}_3$  の沈着・放出プロセスの日内変動を解明するため、同じ森林で林上（30 m）から林内（23 m、8 m）にかけての  $\text{HNO}_3$  の鉛直プロファイルを、昼夜間別に観測した。その結果、大気中の  $\text{HNO}_3$  濃度が高い場合のプロファイルを評価すると、 $\text{HNO}_3$  は昼夜間にわらず林上から林内にかけて沈着する傾向が見られ、長期観測と矛盾しない結果が得られた。一方、大気中の  $\text{HNO}_3$  濃度が低い場合は、明確な沈着プロファイルは得られなかった。低濃度になると、長期観測で示された林内の小さい放出フラックスの影響が高くなり、顕在化する可能性が示唆された。上記いずれの鉛直プロファイル観測でも  $\text{PM}_{2.5}$  の  $\text{NO}_3^-$  成分を  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  と仮定して解析してきたが、 $\text{PM}_{2.5}$  には粗大粒子成分の  $\text{NO}_3^-$  の一部も含まれている。この仮定の妥当性を検証するため、 $\text{PM}_{2.5}$  よりも粗大成分の寄与が少ない  $\text{PM}_1$  のフラックスを緩和渦集積法により測定したところ、 $\text{PM}_{2.5}$  と同様の結果が得られて仮定の妥当性が示され、乾性沈着プロセスへ  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  粒子の揮発影響が大きいことを支持する結果となった。

以上の鉛直プロファイルおよびフラックス観測において、森林上および林床において温度上昇に伴う  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  粒子の揮発に起因する  $\text{NO}_3^-$  の沈着促進メカニズムおよび  $\text{HNO}_3$  の沈着抑制・放出メカニズムが働くことが明らかとなった。現在の化学輸送モデルでは、乾性沈着を計算する際にこれらのメカニズムは考慮されていない。Nr 大気沈着量の推計精度向上および化学輸送モデルの精緻化のために、これらのメカニズムをモデルに取り入れることが望まれる。