研究成果報告書 科学研究費助成事業

今和 元 年 5 月 3 1 日現在

機関番号: 12605

研究種目: 基盤研究(B)(一般)

研究期間: 2016~2018

課題番号: 16H02933

研究課題名(和文)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

研究課題名(英文) Mechanism of gas and particulate reactive nitrogen deposition for evaluation of nitrogen load to ecosystem

研究代表者

松田 和秀 (Matsuda, Kazuhide)

東京農工大学・農学部・教授

研究者番号:50409520

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文):ガス・粒子状反応性窒素が森林へ沈着するメカニズムを解明することを目的とし、温 帯混合林、冷温帯カラマツ林、熱帯乾燥落葉樹林において、乾性沈着観測を実施した。 観測の結果、PM2.5の硫酸塩と硝酸塩の間に明確な乾性沈着プロセスの違いが見られた。すべての森林の着葉期 において、硫酸塩は従来の知見通りの結果を得たが、硝酸塩はキャノピー上から下にかけて顕著に減少する濃度 勾配が見られ、理論よりも大きな沈着速度が観測された。 数値モデルによる解析から、日中温められた樹冠がNH4NO3粒子をガス化させ、ガス化したHNO3は速やかに森林へ

沈着するという硝酸成分の沈着を促進させるメカニズムが働いていることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義 ガス・粒子状反応性窒素が森林へ沈着するメカニズムにおいて、未だに解明されていない半揮発性のNH4NO3粒子 の乾性沈着を理解するために、アジアでは初となる本格的な乾性沈着観測を温帯混合林(東京)、冷温帯カラマ ツ林(北海道)、熱帯乾燥落葉樹林(タイ)において実施するとともに、数値モデルを使った高度な解析を行っ

ん。 観測を実施したすべての森林において、森林キャノピー内のNH4NO3粒子濃度が減少していることが確認され、数 値モデル解析により、日中温められた樹冠が粒子をガス化させ、その沈着を促進させていることが明らかとなっ た。これにより、現在の乾性沈着モデルの誤差要因の一つが見出された。

研究成果の概要(英文): In order to better understand the mechanism of gas and particulate reactive nitrogen deposition to forests, we carried out dry deposition measurements in a temperate mixed forest, a cool temperate larch forest and a tropical dry deciduous forest. These measurements clearly showed the difference in dry deciduous between nitrate and

sulfate in PM2.5. The concentration gradients of nitrate from over to under the canopy were significantly higher than those of sulfate, during leafy period in all of the forests. Moreover deposition velocities of nitrate greater than theoretical were observed. The analyses of numerical models showed that the equilibrium shift of NH4NO3 into the gas phase

during the daytime hot canopy can decrease nitrate concentration, and the volatilized HNO3 was immediately removed by the canopy. Therefore, the equilibrium shift enhanced the dry deposition of nitrogen within nitrate.

研究分野: 大気環境科学

PM2.5 エアロゾル 半揮発性粒子 沈着速度 緩和渦集積法 大気‐植生‐土壌多層モデル

様 式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19(共通)

1.研究開始当初の背景

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、自然の窒素循環を乱して富栄養化をもたらし、生物多様性損失の驚異となっている。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、ガス状および粒子状の反応性窒素が森林へ直接沈着するプロセス(乾性沈着)は、極めて複雑で、そのメカニズムが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。大気中の反応性窒素の地表面への沈着量は、特に日本を含むアジア、ヨーロッパ、米国で多いと推計されているが、アジアにおいては、反応性窒素の乾性沈着観測はほとんど実施されておらず、そのプロセス解明は進んでいなかった。

2.研究の目的

本研究では、全球的な窒素沈着量への寄与が特に大きい反応性窒素であるガス状の HNO_3 、 NH_3 、 $PM_2.5$ の窒素成分(NO_3 、 NH_4) を対象とし、これらの物質が森林へ乾性沈着するプロセスに注目し、観測と数値モデルによる解析からこれらの沈着メカニズムを解明することを目的とした。特に、森林内部の構造を考慮して、沈着面直近での特殊な環境における物質間の相互作用と乾性沈着の関係を明らかにすることを目的とし、タイプの異なる3つの森林(温帯混合林、冷温帯カラマツ林、熱帯乾燥落葉樹林)において乾性沈着観測を実施した。

3.研究の方法

東京西部郊外に位置する東京農工大学フィールドミュージアム (FM)多摩丘陵の温帯混合林 (樹高約 20 m)をコアサイト、そして、北海道大学天塩研究林の冷温帯カラマツ林 (樹高約 6 m,若齢林)およびタイ国サケラートの熱帯乾燥落葉樹林 (樹高約 19 m)を比較サイトとして、各森林に設置されている鉄塔を利用して乾性沈着観測を実施した。

2016 年度は、 $PM_{2.5}$ 乾性沈着フラックス測定用に開発した緩和渦集積 (REA) サンプリングシステムに、デニューダ法による HNO_3 ガス捕集部を取り入れ、硝酸成分のアーティファクト (NH_4NO_4 粒子がサンプリング中にフィルターから揮発する問題) なしに測定できるシステムを構築し、コアサイトである温帯混合林 (FM 多摩丘陵) において 2016 年 10 月から観測を開始した。また、高時間分解能粒径分布鉛直プロファイル測定システム開発のための予備観測をFM 多摩丘陵において実施した。

2017 年度は、温帯混合林の上記の観測を継続するとともに、比較サイトの一つである冷温帯カラマツ林 (天塩研究林)において、2017 年 7 月 21 日から 8 月 7 日の間、デニューダ法およびフィルターパック法による濃度勾配観測を実施した。冷温帯カラマツ林においては、高時間分解能粒径分布鉛直プロファイル測定システムの一部である高度別自動切替部の性能試験を実施した。また、大気 - 植生 - 土壌多層モデル (SOLVEG)に、 HNO_3 、 NH_3 、 $PM_{2.5}$ 窒素成分 (NO_3 、 NH_4 +) の乾性沈着とガス - 粒子転換の過程を取り入れた。

2018 年度は、上記の REA サンプリングシステムに、デニューダ法による NH_3 ガス捕集部を取り入れ、コアサイトである温帯混合林 (FM 多摩丘陵)において NH_3 フラックスの観測を実施した。また、同地点において、高時間分解能粒径分布鉛直プロファイル測定システムによる観測を実施した。さらに、もう一つの比較サイトである熱帯乾燥落葉樹林 (タイ国サケラート)において、2018 年 10 月 \sim 12 月の間、フィルターパック法による粒子成分の濃度勾配を観測した。また、大気 - 植生 - 土壌多層モデルに熱力学平衡モデル (ISORROPIA-II)とトリプルモーメント・モーダル法を導入し、反応性窒素のガス - 粒子変換とそれに伴う粒子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を構築し、コアサイトである温帯混合林において計算を行った。

4. 研究成果

(1) 濃度勾配

森林キャノピーの上と下で $PM_{2.5}$ 成分の濃度勾配を測定した結果、すべての森林(温帯混合林、冷温帯カラマツ林、熱帯乾燥落葉樹林)の着葉期において、 SO_4^2 と NO_3 の成分間に同様な濃度勾配の違いが確認された。 SO_4^2 は、キャノピー上下でほとんど勾配がないのに対し、 NO_3 はキャノピー上から下にかけて減少する勾配が見られた(図 1)。温帯混合林と冷温帯カラマツ林においては、デニューダ法により濃度勾配を測定しており、 NO_3 の濃度勾配は、アーティファクトによるものではなく、実際の現象であることが示された(図 1)。同時に測定した HNO_3 について、温帯混合林では NO_3 の同様の減少勾配が見られたが、冷温帯アカマツ林では低濃度($0.05~\mu g/m^3$ 以下)であったため勾配は検出できなかった。熱帯乾燥落葉樹林において、キャノピー上下(地上 30~m と 7~m)の濃度勾配をフィルターパック法により測定した結果、温帯混合林および冷温帯カラマツ林同様に SO_4^2 の濃度勾配は見られず、 NO_3 は濃度が $0.1~\mu g/m^3$ 以上の期間は減少勾配が確認できた。 $0.1~\mu g/m^3$ 以下の期間は、冷温帯アカマツ林における HNO_3 同様に低濃度が原因で勾配が検出されなかったと考えられる。

陽イオンと陰イオンのバランスを解析した結果、これらのサイトの NO_3 のほとんどは NH_4NO_4 粒子を形成していたと考えられた。着葉期においては、日射のある日中は樹冠上部の 気温が上昇する。気温の鉛直プロファイルおよびサーモグラフィー測定の結果から、沈着葉面 の上昇温度を推定し、ガス・粒子平衡に関する計算を行ったところ、樹冠上部の葉面近傍で

 NH_4NO_4 粒子が HNO_3 と NH_3 へガス化する可能性が示唆された(5. 主な発表論文等:本庄ら,2016; Nakahara et al., 2019)。 ガス化した HNO_3 は反応性が高く、極めて沈着しやすい。上記の温帯混合林における HNO_3 の減少勾配は、ガス化した HNO_3 が速やかに沈着し、除去されていることを示唆する。また、冷温帯アカマツ林においては上下ともに極めて低濃度(0.05 $\mu g/m^3$ 以下)で、ガス化した分の HNO_3 濃度の増加が見られなかったため、同様に HNO_3 は速やかに沈着し除去されたと考えられた。

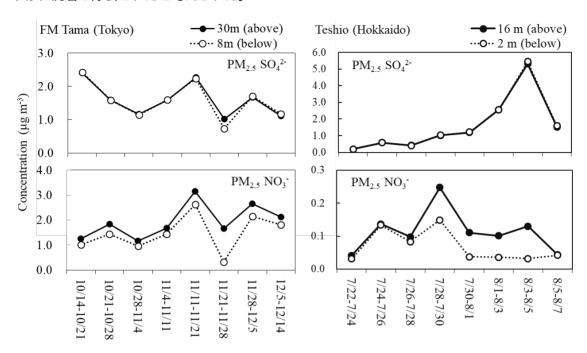


図 1 デニューダ法によるキャノピー上 (above) および下 (below) における $PM_{2.5}$ の SO_4^{2-1} と NO_3 濃度 . 左側:温帯林 (FM 多摩丘陵) 2016 年 , 右側:冷温帯林 (天塩) 2017 年

(2) 沈着速度

コアサイトである温帯混合林 (FM 多摩丘陵) にある鉄塔 $30 \,\mathrm{m}$ 地点において、デニューダ・REA 法による $\mathrm{PM}_{2.5}$ の $\mathrm{SO}_4{}^2$ 、 NO_3 成分およびガス状 HNO_3 のフラックス測定を実施した。サンプリング部に上記のアーティファクトの影響を受けないデニューダ法を導入したことにより、長期間のサンプリングが可能になり、定量に十分な量を捕集することによってフラックスの測定精度を向上させることができた(5.主な発表論文等:坂本ら,2018)。

着葉期において当該成分のフラックスを精度よく観測できた期間 (2016 年 10 月 14 日 \sim 12 月 14 日) において、 NO_3 の沈着速度は SO_4 2 のそれを上回り、 HNO_3 に匹敵するほど高かっ

た(図2)。上記の観測期間の総乾性沈着量を、サンプリング時間で重みづけ平均した濃度で割ることにより沈着速度の代表値を求めたところ、 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。

 $PM_{2.5}$ の SO_4^2 と NO_3 の質量のほとんどはサブミクロン領域に存在すると考えられ、同じ粒径範囲に存在する両成分の沈着が、拡散、慣性衝突、重力沈降等の物理的なプロセスにのみ支配される場合は、このような沈着速度の大きな成分間差は説明できない。フラックス観測で得られた沈着速度の成分間差は、上記(1)の濃度勾配での考察と矛盾せず、葉面近傍での NH_4NO_4 粒子の揮発が硝酸成分の沈着を促進するという化学的なメカニズムが働いていることを示唆するものである。

NH3のフラックスは、沈着・放出の双方向の出現が顕著であり、概ね日中放出、夜間沈着の傾向を示した。降水等で沈着面が濡れていたと考えられる期間は、日中であっても沈着を示すことがあった。

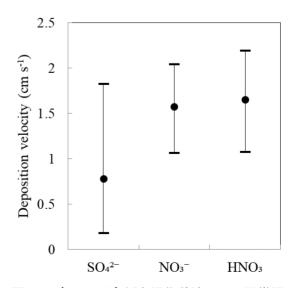


図 2 デニューダ・緩和渦集積法による温帯混合林上の沈着速度 . 「 ● 」: 中央値、「 - 」25 および 75 パーセンタイル値

(3) 高時間分解能粒径分布鉛直プロファイル測定システムの開発

冷温帯カラマツ林および温帯混合林において、製作した高時間分解能粒径分布鉛直プロファイル測定システムの性能試験を実施した。サンプリングチューブ内壁への粒子の沈着の評価では、野外で得られた結果は室内実験と同様な傾向を示した。高度別自動切替エアロゾル粒子計測システムの時定数は約 1 分と算出され、各測定高度が切り替わってから $5 \sim 10$ 分間の個数濃度をデータ解析に用いた。また、観測期間中、HEPA フィルターを設置したサンプリングライン(エアロゾルフリー)による ELPI+のベースラインの日内変動が確認され、気象条件などの影響が示唆された。温帯混合林において観測を行った結果、キャノピー上部、内部および下部における個数濃度の勾配に差が確認されるとともに、それぞれの鉛直範囲において勾配の粒径依存性が確認された。 $PM_{2.5}$ の質量の多くを占めるサブミクロン領域($0.1 \sim 1~\mu m$)の粒径において、 $0.1~\mu m$ 付近での放出が確認されたが、概ね沈着傾向にあり、特にキャノピー下部では沈着が支配的であることが示唆された。

(4) 大気 - 植生 - 土壌多層モデル解析

大気・植生・土壌多層モデル(SOLVEG)に熱力学平衡モデル(ISORROPIA-II)とトリプルモーメント・モーダル法を導入することで、反応性窒素のガス・粒子変換とそれに伴う粒子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を完成させた。このモデルを温帯混合林に適用し、ガス・粒子転換を考慮しない場合(シナリオ 1)粒子状 NH_4NO_3 の解離平衡定数を用いて計算した場合(シナリオ 2)、そしてガス・粒子変換速度をISORROPIA-IIで計算した場合(シナリオ 3)の 3 つの計算を行った。ISORROPIA-II を導入したシナリオ 3 の場合にのみ森林内部における反応性窒素の質量濃度の大小関係が再現された(図 3 (d))、既往の研究で用いられる粒子状 NH_4NO_3 の解離平衡定数を使った計算(シナリオ 2 : 図 3 (c) では、その他の無機イオンの影響を無視しているために解離平衡定数の過大評価により揮発量を過大評価することがわかった。また、上記(3)で観測された粒径 $0.1\mu m$ 付近の粒子の放出傾向は、森林内部で粒子の吸湿成長と揮発による shrink の過程によって生じる見かけ上のものである可能性が示唆された。以上の結果から、樹冠では、(1)(2)で考察したNH4NO4 粒子の揮発が日常的に発生しており、濃度プロファイルやフラックスに影響を及ぼしていることが示唆された。上記のプロセスは、現状の乾性沈着モデルでは考慮されておらず、乾性沈着量の推計の誤差をもたらす要因となっていると考えられる。

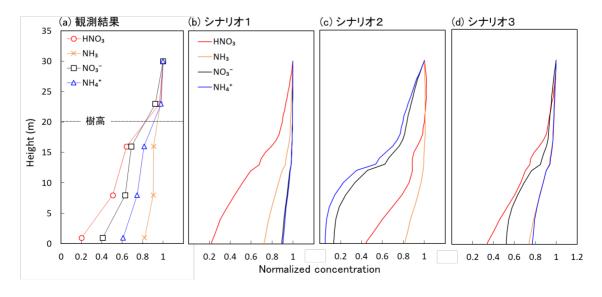


図 3 森林内部における反応性窒素成分 (ガス: HNO_3 、 NH_3 、 $PM_{2.5}$ 成分: NO_3 、 NH_{3^+}) 濃度の観測値(a) およびモデル計算結果 ((b) シナリオ 1、(c) シナリオ 2、(d) シナリオ 3). 各高度の濃度は高度 30m の濃度を 1 とした時の相対濃度.

(5) まとめ

アジアにおけるタイプの異なる3つの森林において乾性沈着観測を行った結果、PM2.5 の SO42 と NO3 の成分間に明確な乾性沈着プロセスの違いが見られた。すべての森林の着葉期において、SO42 はほとんど濃度勾配が見られないのに対し、NO3 はキャノピーの上から下にかけて顕著に減少する濃度勾配が検出された。数値モデルによる解析から、日中温められた樹冠が NH4NO3 粒子をガス化させ、ガス化した HNO3 は速やかに森林へ沈着するという硝酸成分の沈着を促進させるメカニズムが働いていることが示唆された。このメカニズムは、現在の乾性沈着モデル、さらにはそれを取り込んだ化学輸送モデルでは考慮されておらず、シミュレーションの誤差要因の一つであると考えられる。化学輸送モデルにおける乾性沈着計算の誤差は、大気濃度計算の誤差にもつながるため、ガス・粒子変換プロセスを組み込んだ新しい乾性沈着モデルの開発が望まれる。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

Akiyoshi Nakahara、Kentaro Takagi、<u>Atsuyuki Sorimachi</u>、<u>Genki Katata</u>、<u>Kazuhide Matsuda</u>、Enhancement of dry deposition of PM_{2.5} nitrate in a cool-temperate forest、Atmospheric Environment、查読有、Vol. 212、136-141、2019

久保 田智大、<u>堅田元喜</u>他、牛舎からのアンモニア揮散が近傍のヒノキ樹木への窒素沈着に及ぼす影響、大気環境学会誌、査読有、Vol. 54、43-54、2019

坂本泰一、<u>反町篤行、堅田元喜、松田和秀</u>他、デニューダ・緩和渦集積法を用いたフラックス観測による 東京郊外の森林における PM2.5 硝酸塩および硝酸ガスの沈着速度、大気環境学会誌、査読有、Vol. 53、136-143、2018

本庄孝明、高橋 章、<u>松田和秀</u>、緩和渦集積法を用いた PM2.5 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、査読有、Vol. 51、257-265、2016

[学会発表](計22件)

<u>Kauhide Matsuda</u>, Bi-directional air-surface exchange of ammonia on forests in Japan Annual Meeting of Association of Atmospheric Environment, Chinese Society for Environmental Sciences, 2018

Akiyoshi Nakahara, Dry deposition of PM2.5 nitrate in a cool-temperate forest in northern Japan by vertical profile measurements, 15th IGAC Science Conference, 2018 Keita Suzuki, Bi-directional air-surface exchange of ammonia in a cool-temperate forest in northern Japan, 15th IGAC Science Conference, 2018

Kenta Kasahara, Deposition velocity of nitric acid above a forest in suburban Tokyo using relaxed eddy accumulation, 15th IGAC Science Conference, 2018

Ryota Inoue, Evaluation of volatile property of ammonium nitrate on filter using denuder filter pack system, 15th IGAC Science Conference, 2018

松田和秀、乾性沈着抵抗モデルの更新とアンモニア双方向フラックスへの応用、第 59 回大 気環境学会年会、2018

鈴木景太、双方向抵抗モデルを用いた冷温帯林における大気 - 森林間のアンモニアの動態解析、第59回大気環境学会年会、2018

中原聡仁、鉛直プロファイル観測による冷温帯林における硝酸アンモニウム粒子の乾性沈着、 第59回大気環境学会年会、2018

笠原健太、緩和渦集積法による観測と抵抗モデルとの比較による東京郊外の森林における硝酸ガスの沈着速度評価、第59回大気環境学会年会、2018

<u>反町篤行</u>、冷温帯林における大気エアロゾル粒子の鉛直プロファイル観測、第 59 回大気環境学会年会、2018

<u>堅田元喜</u>、森林における反応性窒素のガス - 粒子転換に関する数値的研究、第 129 回日本森林学会大会、2018

<u>Kazuhide Matsuda</u>, Dry deposition processes of atmospheric nitrogen and sulfur into forest, 3rd Asian Air Pollution Workshop, 2017

<u>Kazuhide Matsuda</u>. Dry deposition of reactive nitrogen in aerosol and gas phase into forest, Annual Meeting of Association of Atmospheric Environment, Chinese Society for Environmental Sciences, 2017

坂本泰一、デニューダ・緩和渦集積法を用いた乾性沈着直接測定による森林における硝酸ガスの沈着速度評価、第58回大気環境学会年会、2017

徐 懋、鉛直プロファイル観測による樹冠上部における硝酸アンモニウム粒子の沈着促進メカニズムの解明、第 58 回大気環境学会年会、2017

鈴木景太、鉛直プロファイル観測による東京郊外の森林におけるアンモニアの乾性沈着プロセス、第 58 回大気環境学会年会、2017

<u>反町篤行</u>、都市郊外の森林におけるエアロゾル粒子の鉛直分布測定、第 58 回大気環境学会年会、2017

<u>Kazuhide Matsuda</u>, Synthesized measurements of reactive nitrogen fluxes onto a forest using gradient and relaxed eddy accumulation method, The 2016 International Nitrogen Initiative Conference, 2016

Xu Mao, Vertical profiles of aerosol and gaseous components in a forest: The enhancement of deposition of nitrate in PM2.5, Annual Meeting of Association of Atmospheric Environment, Chinese Society for Environmental Sciences, 2016

<u>松田和秀</u>、観測に基づく反応性窒素の沈着速度および沈着量評価、第 57 回大気環境学会年会、2016

- ② <u>反町篤行</u>、都市郊外の森林におけるエアロゾル粒子の粒径分布測定、第 57 回大気環境学会 年会、2016
- ② 堅田元喜、反応性窒素の大気 陸面交換研究の最近の動向、第57回大気環境学会年会、2016

[図書](計1件)

Izuta Takeshi、<u>Kazuhide Matsuda</u> 他、Springer、Air Pollution Impacts on Plants in East Asia、309-322、2017

[その他](計4件)

研究会開催:第57回大気環境学会年会特別集会「反応性窒素の沈着プロセスおよび沈着量評価研究の現在」2016

研究会開催:大気環境学会関東支部酸性雨部会第29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1回)」2017

研究会開催:大気環境学会関東支部酸性雨部会第30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2回)」2018

研究会開催:大気環境学会関東支部酸性雨部会第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)」2019

6.研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名:反町 篤行

ローマ字氏名: Atsuyuki Sorimachi 所属研究機関名: 福島県立医科大学

部局名:医学部 職名:准教授

研究者番号(8桁):60466050

研究分担者氏名:堅田 元喜 ローマ字氏名:Genki Katata 所属研究機関名:茨城大学

部局名:地球変動適応科学研究機関

職名:講師

研究者番号(8桁):00391251

(2)研究協力者

研究協力者氏名:高木 健太郎 ローマ字氏名:Kentaro Takagi

研究協力者氏名:櫻井 達也 ローマ字氏名:Tatsuya Sakurai

研究協力者氏名:林 健太郎 ローマ字氏名: Kentaro Hayashi

研究協力者氏名:Phuvasa Chanonmuang ローマ字氏名:Phuvasa Chanonmuang

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。