

沿岸都市部から発生した人為起源栄養塩の海面沈着量の推定

Deposition of Anthropogenic Nutrient Transported from the Urban Area to the Sea Surface

陸田秀実¹・野村 毅²・土井康明³・作野裕司⁴

Hidemi MUTSUDA, Takeshi NOMURA, Yasuaki DOI and Yuji SAKUNO

To estimate dry and wet deposition flux of anthropogenic nutrient transported from the urban area to the sea surface, we observed behaviors of PM2.5, which is particulate matter smaller than about 2.5 micrometer generated from car, truck and bus in Hiroshima city. We have also developed a numerical simulation model that consists of atmospheric and chemical reaction model. We investigated characteristic of nitrate and NO_3^- in time and space and then estimated the dry and wet deposition flux. The nitrate deposition flux generated from vehicle transportation in the urban area affects the ocean environment at nearshore zone and its concentration can be computed by the model.

1. 緒論

大気中に存在する窒素酸化物 (NO_x) は強い酸 (硝酸 HNO_3) やエアロゾルの硝酸塩として滞留し、霧や雨、雲が生じると、水滴の中にガスや粒子状の物質が溶け込み、硝酸イオン (NO_3^-) として取り込まれ、雨天時には湿性沈着 (酸性沈着、酸性雨)、晴天時には乾性沈着する。その沈着速度は硫酸イオン (SO_4^{2-}) の倍以上とも言われている。この沈着プロセスは、大気から海洋への直接的な窒素供給過程として海洋環境に影響を及ぼすものである。例えば、太平洋や東シナ海、北太平洋では、非海塩性 (硝酸、硫酸、塩化物) イオン濃度が高いため、大気由来栄養塩の供給が海洋表層での生物生産に貢献している (Cornell (1995), Jickells (2006))。事実、東シナ海では、大気からのアンモニウム塩や硝酸塩の沈着量が、長江から流入するそれらの量に匹敵することが明らかとなっており、大気から海洋への直接的な栄養素の供給も海水や生態系、富栄養化、物質循環に影響を与えていることが分かってきた (Nakamura ら (2005), Uematsu ら (2002))。

ところで、沿岸都市部では、人為起源による窒素化合物 (NO_x) の主要因は、自動車による輸送活動である。特に交通量の多い大都市の窒素酸化物の発生源は自動車 が約 50% を占め、車種別ではディーゼル車が約 80% を占めている。また、窒素酸化物は PM2.5 (2.5 μm 以下の微小粒子状物質で毒性が強く肺がんやぜんそくの主要因) と非常に高い相関があり、その主要成分の 6 割を占めて

いる (岩井 (1997))。

そこで、本研究では、沿岸都市部の自動車 (バス・トラックなど) による輸送活動から発生した人為起源窒素酸化物 (NO_x) が内湾の海洋環境に及ぼす影響を明らかにすることを目的として、自動車から排出された PM2.5 の現地観測を行うとともに、人為起源窒素 NO_x の大気輸送過程および内湾への海面沈着過程を明らかにし、大気からの海洋への直接的な栄養塩供給量 (硝酸塩、硝酸イオンの総沈着量) を推定する。

2. 沿岸都市部の人為起源栄養塩の現地観測

(1) 観測方法と内容

本研究では、自動車交通量の多い広島都心部およびその周辺の幹線道 (図-1 参照、国道 2 号線沿いと広島市内) を観測対象として、PM2.5 の排出量の観測を行った。ここでは、移動発生源からの PM2.5 を直接的かつ正確に測定することを目的として、測定器にはエアロゾルモニタ (DUST TRAK 8532, TSI 社製) を用いた。この測定器は、SPM や PM2.5 の移動連続モニタリング (サンプリング間隔 30sec) が可能であり、小型・軽量という特徴を有している。本研究では、2009 年夏季 (連続昼間観測 9:00 ~ 16:00 : 7 月 11 日, 8 月 11 日, 不定期観測 : 数日, 全て快晴) に、この測定器を自動車のフェンダーミラーに取り付け、平均時速 60km 走行で、PM2.5 の直接測定を行った。なお、機器の測定精度は予め事前観測を行い、大気局データとの整合性を確認している。

大気エアロゾルの光学特性と浮遊粒子状物質には相関関係があることが分かっている (向井ら, 2008)。ここでは、PM10 と PM2.5 の光学特性を調べることを目的として、小型個人サンプラー (柴田化学 (株)) とミニポンプを用いて、大気捕集 (延べ 7 日間, 全て快晴) を行った。その後、分粒し、浮遊粒子をろ紙 (ADVANTEC 社製) に付着させた。次いで、分光放射計 (GER1500,

-
- | | | |
|-------|------|------------------------------|
| 1 正会員 | 博(工) | 広島大学大学院 准教授 工学研究院 エネルギー・環境部門 |
| 2 | 修(工) | 三菱化学エンジニアリング株式会社 |
| 3 正会員 | 工博 | 広島大学大学院 教授 工学研究院 エネルギー・環境部門 |
| 4 正会員 | 博(工) | 広島大学大学院 助教 工学研究院 エネルギー・環境部門 |

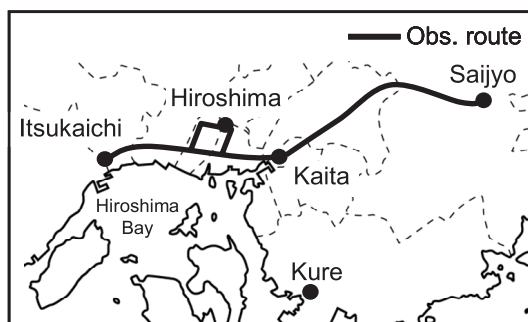


図-1 観測走行ルート（国道2号線沿い）

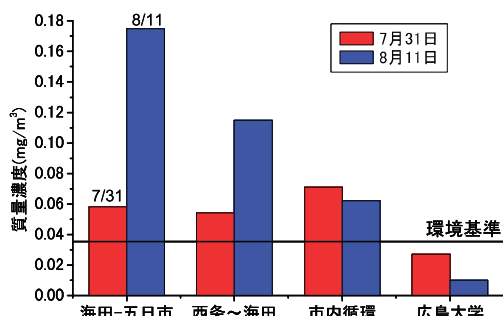
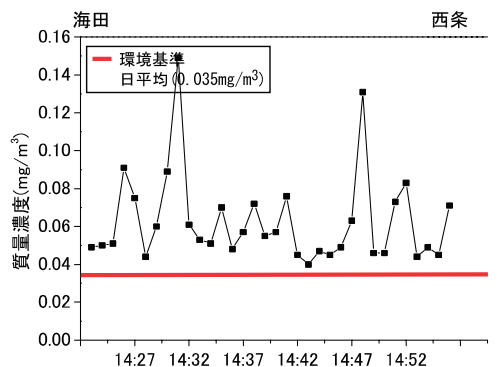
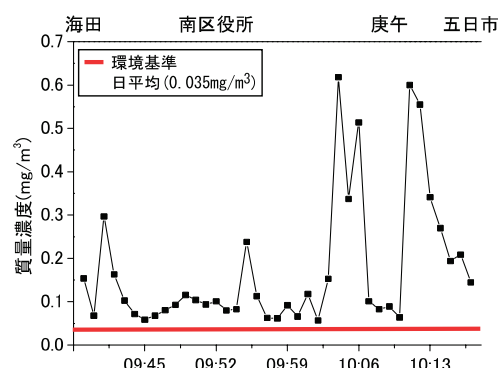


図-3 走行区間ごとのPM2.5の時間平均排出量の比較



(a) 海田～西条区間（7月31日）



(b) 海田～五日市区間（8月11日）

図-2 PM2.5の質量濃度の時系列変化

SVC社製、分光方式：回折格子、波長分解能1.5nm）を用いて、ろ紙からの分光放射強度を求め、反射率および連続波長スペクトル特性を調べた。

(2) 観測結果

図-2は、国道2号線沿いにおけるPM2.5の質量濃度の時系列変化の一部を示したものである。なお、日平均は、それぞれ0.058mg/m³（7月31日）、0.157mg/m³（8月11日）であった。また、図-3は走行区間ごとに、PM2.5の時間平均値を比較したものである。なお、比較対象のために、都市郊外にある幹線道路のない大学構内（西条）の結果も併せて示している。図中の実線は2009年9月9日に、

環境省が告示した我が国の環境基準（年平均値0.015mg/m³、1日平均値0.035mg/m³）を示している。WMOは1日平均値0.025mg/m³としており、我が国より厳しい環境基準値を定めている。これらの図より、いずれの地域も我が国の環境基準を大きく上回っている。これらは、主に幹線道路を走行する車両（自動車、バス、トラックなど）に起因するものであり、窒素酸化物と相関の高いPM2.5が沿岸都市部の幹線道から大量に放出されていることが分かる。この事実は、既往の研究（後田ら（2002））でも報告されており、本研究はこれを指示するものである。このことから、これらが人為起源栄養塩として広島湾の海表面に沈着していることが予想される。

次いで、大気浮遊物質の分光特性から、大気化学組成・特徴を調べることを試みる。ここでは、比較対象のために、窒素酸化物（NO_x）が多く含まれた国道2号線の大気、ビル解体による粉塵が多く含まれた工事現場の大気、一般大気（自然・緑の多い地域で採取）の3つを用いた。図-4は、反射率比と波長の関係を比較したものである。ここで、反射率比とは、大気捕集前後のろ紙の反射率の比である。図より、大気性状の異なる3者の分光特性は大きく異なり、特に、波長400～600nmにおけるスペクトル形状は、一般大気とそれ以外で大きな差がある。今後、波長別の反射特性およびそれらの組み合わせによる指標値と大気成分分析結果を用いれば、大気中のSPM、PM2.5の化学組成、濃度、粒径、光学特性を把握する簡便法として活用できる可能性があると言えよう。

3. 人為起源栄養塩の輸送・反応・海面沈着過程の大気化学シミュレーション

(1) 計算手法

沿岸域の人為起源栄養塩の発生、移流、化学反応、海面沈着過程の概念図を図-5に示す。浮遊粒子上物質は、1次粒子（人為起源から排出された時点で粒子状のもの）と2次粒子（排出された時点ではガス状であるが、大気中における光化学反応等により粒子化するもの）に分類され、それぞれ乾性・湿性プロセスを経て、海域・陸域

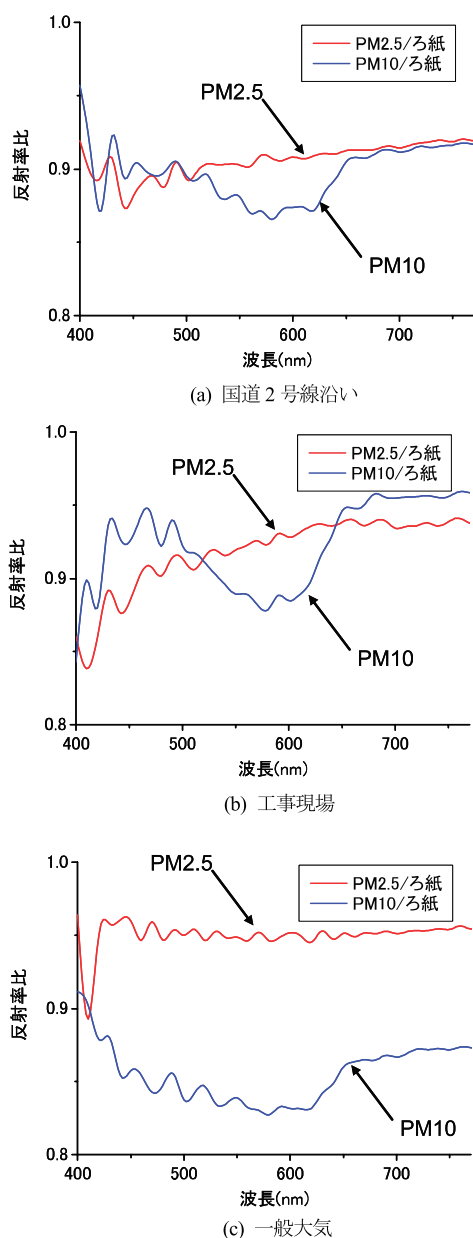


図4 分光放射計より得られた反射比と波長の関係

に沈着し、大気中から除去される。本研究では、基礎式は*i*成分の化学物質の濃度 C_i の3次元移流拡散方程式とし、発生・化学反応・沈着過程(乾性・湿性)を考慮した。化学反応項 R_i は、大気中における NO_x から硝酸粒子と硝酸ガスへの変換過程、 SO_x から硫酸粒子、硫酸ガスへの変換過程、さらに湿性沈着(降雨への取込過程)と乾性沈着による除去過程からなる以下の反応式を用いる。

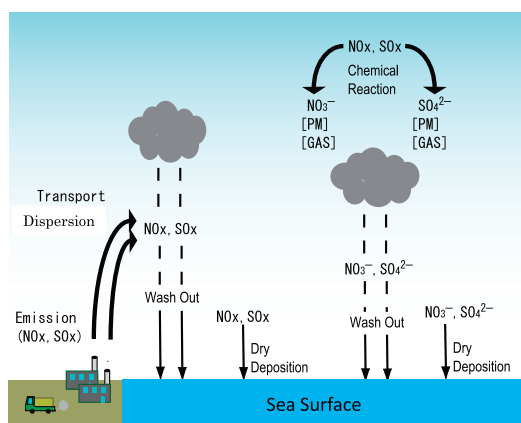


図-5 人為起源栄養塩の発生・輸送・反応・海面沈着過程

$$R_{NO_x} = -K_{IN} \cdot C_{NO_x} \dots\dots\dots (1)$$

$$R_{pNO_3^-} = A_N \cdot P_{NO_x} \cdot K_{IN} \cdot C_{NO_x} - K_d \cdot C_{NO_3^-} \dots\dots\dots (2)$$

$$R_{gNO_3^-} = A_N \cdot (1 - P_{NO_x}) \cdot K_{IN} \cdot C_{NO_x} - K_d \cdot C_{NO_3^-} \dots\dots\dots (3)$$

$$R_{SO_x} = -K_{IS} \cdot C_{SO_x} \dots\dots\dots (4)$$

$$R_{pSO_4^{2-}} = A_S \cdot P_{SO_x} \cdot K_{IS} \cdot C_{SO_x} - K_d \cdot C_{SO_4^{2-}} \dots\dots\dots (5)$$

$$R_{gSO_4^{2-}} = A_S \cdot (1 - P_{SO_x}) \cdot K_{IS} \cdot C_{SO_x} - K_d \cdot C_{SO_4^{2-}} \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 C_{NO_x} 、 C_{SO_x} は大気中の NO_x 、 SO_x 濃度、 $C_{pNO_3^-}$ 、 $C_{gNO_3^-}$ 、 $C_{pSO_4^{2-}}$ 、 $C_{gSO_4^{2-}}$ は大気中の硝酸粒子、硝酸ガス、硫酸粒子、硫酸ガスの濃度である。また、 K_d は湿性沈着による除去速度、 A は重量換算係数である。 K_i はガス状から粒子状への化学的変換速度、 P は粒子状物質の存在率であり、季節的变化および昼夜特性を踏まえることとした。なお、湿性沈着に関係する降雨量データはAMeDASを用いた。また、モデルに関わる係数は、池田ら(1997)を参考に決定した。

発生項 S_i は、森ら(2002)の観測結果に基づいて13車種別交通量データに1台当たりの NO_x 、 SO_x 排出係数を乗じて算出し、各計算グリッドに境界条件として与えた。この日の昼夜比は2とした。また、3次元気流場の推定には簡便性・計算精度・計算速度を考慮してMATHEWモデル(Shermannら, 1978)を採用した。

計算対象域は、図-6に示すように、広島市周辺と広島湾を中心とする80km四方(水平解像度2km)、大気混合層高度1km(鉛直解像度100m)とし、計算期間は1年間(2008年)とした。なお、領域外からの大気化学物質の流入は無視し、観測結果に基づきバックグランドデータを考慮した。

(2) 計算結果

まず始めに、本計算結果の精度検証を行う。図-7は広島市の地上付近の風速について、AMeDASデータと比較検証したものであり、東西および南北風速ともに良い一致を示している。なお、図-6に示す全11地点についても同様に良い結果であった。次いで、図-8は東広島市の夏



図-6 計算対象領域

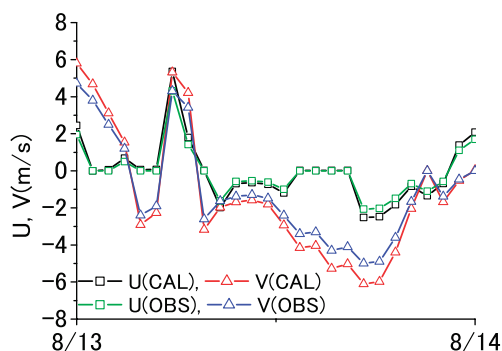
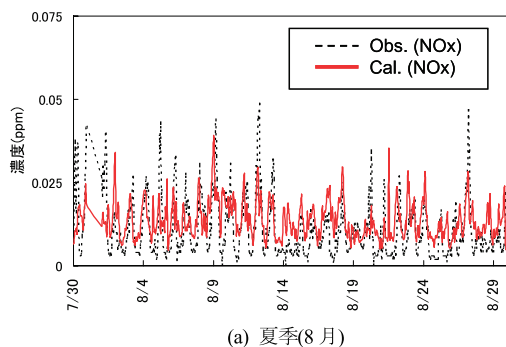


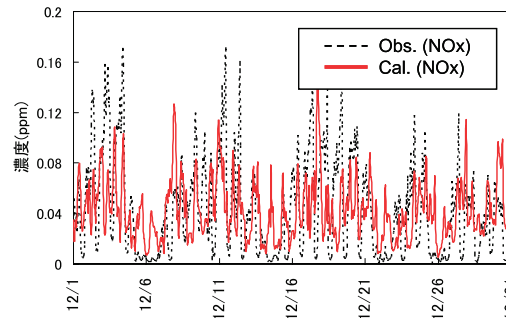
図-7 広島市地上付近における風速の時系列変化の比較 (図-6 参照)

季 (8月) と冬季 (12月) における NO_x 濃度の時系列変化について、測定局の観測データと比較検証したものである。いずれの季節も結果は概ね良好であることが分かる。また、その他の地点についても、ピーク濃度にズレは生じるものの平均値・変動傾向は概ね一致していた。なお、海上の観測データは計測が困難であることや常時観測データが存在しないため比較対象からはずした。これらの結果から、本モデルは非定常な風況・大気化学物質の時系列変化を精度良く再現可能であることが分かる。以下では、主に沿岸域から発生した人為起源の窒素酸化物の挙動特性と海面沈着量について考察する。

図-9および図-10は、広島市中心部において地上付近の硝酸塩および硝酸イオン濃度の月別変化 (2008年) の計算結果である。硝酸塩および硝酸イオンとも降水量の多い時期に高い濃度を示していることから、降雨によることが分かる。このような傾向は、大気から海面への湿性沈着が支配的であることが分かる。このことから、地上への沈着負荷量は、定常的な乾性沈着よりもイベント的に降雨に溶け込まれる湿性沈着の影響を強く受けており、直接的な負荷量についても同様であることが予想される。そこで、硝酸イオンの大気から海面への総沈着量 (負荷量) について、月別変化を調べることにした。図-



(a) 夏季(8月)



(b) 冬季(12月)

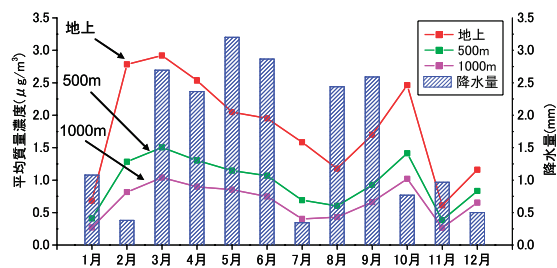
図-8 NO_x 濃度の時系列変化の比較 (東広島市)

図-9 地上付近の硝酸塩濃度の月別変化 (広島市内)

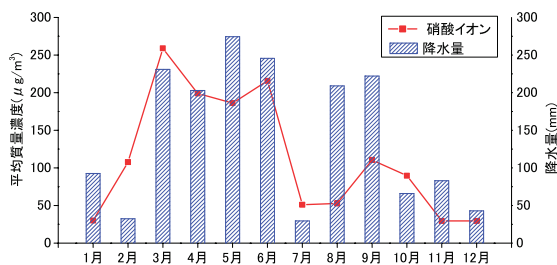


図-10 地上付近の硝酸イオン濃度の月別変化 (広島市内)

11は、広島湾内の海面4地点 (図-6参照) における硝酸イオンの総沈着量の月別変化を示したものである。全体的な傾向は、前述した広島市中心部 (図-10参照) の結果に対応しており、降雨による湿性沈着の影響を強く受けていることが分かる。但し、広島湾奥部より離れた地点の海域Dでは他の3地点よりも大幅に総沈着量が少なくなっている。このことから、沿岸域の人為起源窒素化

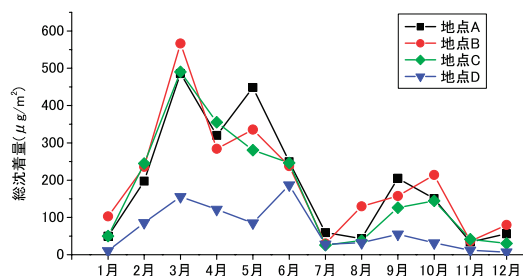


図-11 広島湾内(4地点)の海面における硝酸イオンの総沈着量の月別変化

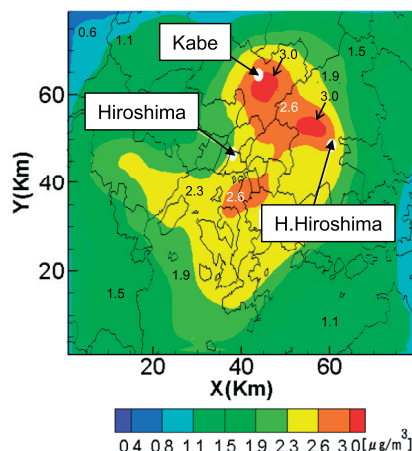


図-12 広島市周辺の硝酸塩の年平均濃度分布(大気最下層)

合物の影響は、都心部により近い海域ほど強いと言える。このことを、より詳細に調べるため、陸域および海域における硝酸イオン濃度の年平均沈着量の空間分布を調べることにした。図-12は広島市周辺の硝酸塩の年平均濃度分布(大気最下層)を示したものである。図より、この地域の地形および年間の風況・降雨特性によって、広島市北部(可部)と南部(広島湾奥部の海田湾付近)に高濃度域が形成される特徴的な分布となっている。また、図-13は硝酸イオンの大気から海面への総沈着量(負荷量)の空間分布を示したものである。図より、沿岸域付近のみならず、広島湾のかなり南部の海域にまで、硝酸塩・硝酸イオンが移流・拡散し、海面沈着していることが分かる。また、先に示したとおり、都市部に近い地点A~Cの海域(図-6参照)で特に顕著な高濃度域となっており、この海域で大気からの海洋表層への直接的な栄養塩供給が活発となっていることが分かる。

5. 結論

沿岸都市部の自動車による輸送活動から発生した人為起源窒素(NO_x)が内湾の海洋環境に及ぼす影響を明らかにすることを目的として、現地観測および大気化学シミュレーションを行った。その結果、広島沿岸域にお

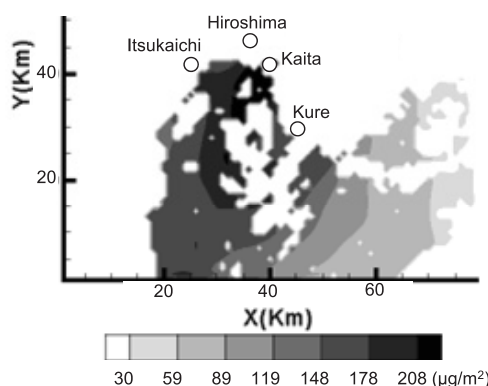


図-13 大気から海面への硝酸イオンの総沈着量の空間分布

る自動車輸送活動から発生した人為起源窒素の大気輸送過程および広島湾への海面沈着の傾向が明らかとなった。また、硝酸塩、硝酸イオンの時間空間分布特性および年間沈着総量を見積り、広島市北部(可部)と広島湾奥部(海田域)に高濃度域が形成されることが分かった。さらに、大気から広島湾表層へ直接的に栄養塩供給(硝酸塩、硝酸イオン)がなされていることが分かった。今後、海域の硝酸態窒素濃度の観測、海表面を介した大気海洋間の乾性沈着フラックスの推定、河川からの供給量との比較検証を行う予定である。

参考文献

- 池田有光・東野晴行・伊原国生・溝畑 朗 (1997): 東アジアを対象とした酸性降水物の沈着量推定, 大気環境学会誌, Vol.32, pp.116-135.
- 岩井和郎 (1997): 浮遊粒子状物質の健康影響に関する研究の動向, 大気環境学会誌, 32, pp.323-330.
- 後田俊直・調枝勝幸 (2002): 広島市の道路沿道における大気微小粒子($PM_{2.5}$)の特性, 広島県保健環境センター研究報告, No.10, pp.47-52.
- 向井苑生・向井真木子・佐野 到・井口信和 (2008): 大気エアロゾルの光学特性と浮遊粒子状物質の相関解析, エアロゾル研究, 23 (2), pp.114-119.
- 森 淳子・大原真由美・若松伸司・杉野健太郎・関口恭一・玉置元則・加藤拓紀・北村守次・大多喜敏一・山中芳夫 (2002): 酸性沈着物における硝酸イオンと硫酸イオンの当量比に関する考察, 日本化学誌, 6, pp.920-929.
- Cornell, S., A. Rendell and T. Jickells (1995): Atmospheric inputs of dissolved organic nitrogen to the oceans, *Nature*, 376, pp.243-245.
- Jickells, T. (2006): The role of air-sea exchange in the marine nitrogen cycle, *Biogeosciences*, 3, pp.271-280.
- Nakamura T., K. Matsumoto, M. Uematsu (2005): Chemical characteristics of aerosols transported from Asia to the East China Sea: an evaluation of anthropogenic combined nitrogen deposition in autumn, *Atmospheric Environment*, 39, pp.1749-1758.
- Shermann, C.A. (1978): A mass-consistent model for wind fields over complex terrain, *J. Appl. Met.*, 17, pp.321-319.
- Umetsu, M., Yoshikawa, A., Muraki, H., Arai, K. and Uno, I. (2002): Transport of mineral and anthropogenic aerosols during a Kosa event over East Asia, *Journal of Geophysical Research*, 107 (D7), doi: 10.1029/2001JD000333.