

## 20年間の航空機観測に見る東シナ海上空の大気汚染のトレンド Trends of air pollution over the East China Sea analyzed with 20 years aerial observation data

畠山 史郎<sup>1\*</sup>, 池田圭輔<sup>1</sup>, 高見 昭憲<sup>2</sup>, 村野健太郎<sup>3</sup>, 坂東 博<sup>4</sup>

HATAKEYAMA, Shiro<sup>1\*</sup>, IKEDA, Keisuke<sup>1</sup>, TAKAMI, Akinori<sup>2</sup>, MURANO, Kentaro<sup>3</sup>, BANDOW, Hiroshi<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 東京農工大学, <sup>2</sup> 国立環境研究所, <sup>3</sup> 法政大学, <sup>4</sup> 大阪府立大学

<sup>1</sup>Tokyo University of Agriculture and Technology, <sup>2</sup>National Institute for Environmental Studies, <sup>3</sup>Hosei University, <sup>4</sup>Osaka Prefecture University

1. はじめに 我々はこれまで日本とアジア大陸との間の海洋上空における長距離越境大気汚染の航空機観測を長年続けてきた。観測した領域は日本海、東シナ海、黄海などである。この間の経済的発展は大陸において著しい。その結果、特に中国における大気汚染物質の放出量の増加があった。本報告ではこの20年間に得られたデータを用いて、オゾンや二酸化硫黄などのガス状成分とエアロゾルのイオン成分の変動を解析し、その変化を報告する。

2. 観測 使用したデータはPEACAMPOT (Perturbation of East Asian Continent Air Mass to Pacific Ocean Troposphere) プログラムの1991年10月、1992年11月、1994年3月、12月、1997年1月、12月、1999年2月、2001年3月とLEXTRA (Lagrangian Experiment on long-range Transported Aerosols) プログラムの2008年3月、4月、ならびにASEPH (Impact of Aerosols in East Asia on Plants and Human Health) プロジェクトの2009年10月、2010年12月分の11個のデータセットである。

使用した航空機はセスナ404、フェアチャイルド・マーリン4(以上昭和航空)、ビーチクラフト・キングエアー200T(ダイヤモンドエアーサービス)であり、下部対流圏の高度3000m以下の大気を観測対象とした。

測定項目は20年間の観測で共通して測定されたものは、オゾン、NO<sub>x</sub>(NO<sub>y</sub>)、SO<sub>2</sub>のガス状成分と、テープ式ハイボリュームサンプラーによって捕集されたエアロゾル中の硫酸イオン、硝酸イオン、アンモニウムイオン、カルシウムイオンなどのイオン成分である。

3. 結果と考察 ここでは特に人為発生源であるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>のイオン成分とSO<sub>2</sub>、オゾンについて解析を行った。

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>はよく似たトレンドを示した。このことから時期に関係なくこの領域では(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>やNH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>の形で存在していることが分かる。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は2001年の3月をピークにその後は減少傾向にあるようにも見える。しかしながら2001年から2007年が空白となっているため(この間中国本土での航空機観測を行った)詳細な議論はできない。しかしLuら(2010)は2006年以降、脱硫装置の普及等により中国のSO<sub>2</sub>排出量は減少傾向にあると報告しており、上記の傾向はこれと一致していると言える。これとは対照的にNO<sub>3</sub><sup>-</sup>は97年12月までは最高値でも1.5 μg/m<sup>3</sup>を超えずに推移していたが、99年以降は最大値が7 μg/m<sup>3</sup>(2008年を除く)を超え、高濃度イベントが発生するようになっており、増加傾向にあるように見える。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の前駆体であるNO<sub>x</sub>の中国の排出量はいまだ増加傾向にあり(Ohara et al, 2007), その影響を受けている可能性がある。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はより明瞭に増加を示しており、両者のトレンドを加味したものになっている。

オゾンに関しては、91年から99年と2001年以降の二つの期間にわけてヒストグラムを作成した。1990年代は40<O<sub>3</sub>濃度<45ppbの範囲に最も高頻度で発生していたのに対し2000年代は65<O<sub>3</sub>濃度<70ppbに高頻度がシフトした。その傾向は1500m以下の境界層内でより顕著であり、中国における人為的なNO<sub>x</sub>放出の増加がその原因であろう。

Lu, Z., et al., (2010). Atmospheric Chemistry and Physics, 10(13), 6311-6331. doi:10.5194/acp-10-6311-2010.

Ohara, T., et al., (2007). Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, 7(3), 6843-6902. doi:10.5194/acpd-7-6843-2007.

キーワード: 航空機観測, 東シナ海, エアロゾル, イオン成分, 越境大気汚染, オゾン

Keywords: aerial observation, East China Sea, aerosol, ionic species, trans-boundary air pollution, ozone

## 越境輸送および都市大気エアロゾルの化学組成分析 Chemical analysis of transported and urban aerosols

三好 猛雄<sup>1\*</sup>, 高見 昭憲<sup>1</sup>, 伊礼 聡<sup>1</sup>, 佐藤 圭<sup>1</sup>, 下野 彰夫<sup>2</sup>, 疋田 利秀<sup>2</sup>, 原 圭一郎<sup>3</sup>, 林 政彦<sup>3</sup>, 兼保 直樹<sup>4</sup>, 畠山 史郎<sup>5</sup>  
MIYOSHI, Takao<sup>1\*</sup>, TAKAMI, Akinori<sup>1</sup>, IREI, SATOSHI<sup>1</sup>, SATO, Kei<sup>1</sup>, SHIMONO, Akio<sup>2</sup>, HIKIDA, Toshihide<sup>2</sup>, HARA, Keiichiro<sup>3</sup>, HAYASHI, Masahiko<sup>3</sup>, KANEYASU, Naoki<sup>4</sup>, HATAKEYAMA, Shiro<sup>5</sup>

<sup>1</sup> 国立環境研究所, <sup>2</sup> 汀線科学, <sup>3</sup> 福岡大学, <sup>4</sup> 産総研, <sup>5</sup> 東京農工大

<sup>1</sup>NIES, <sup>2</sup>SLS, <sup>3</sup>Fukuoka U, <sup>4</sup>AIST, <sup>5</sup>TUAT

### [目的]

東アジア地域では急激な経済発展に伴い、NO<sub>x</sub> など人為起源物質の放出量が増えている。日本は冬季から春季にかけて季節風の風下側に当たることから、大陸での放出量が増加することによりその影響を受ける。福岡市は九州北部に位置しており、越境輸送の影響を受けやすいと考えられる。同時に、福岡市は人口約 150 万人の大都市であり、都市域での人為起源物質の放出も多い。春季の福岡では、都市域において放出された人為起源物質による汚染と越境輸送による汚染が混合していると考えられる。越境大気汚染が都市大気に及ぼす影響を明らかにするため、福岡大学においてエアロゾルの化学組成、質量濃度を測定し、Positive Matrix Factorization (PMF) などを用いた解析結果を報告する。

### [方法]

エアロゾルの観測は福岡大学理学部 18 号館 4 階で行った。エアロゾルの化学組成はエアロゾル質量分析計 (Q-AMS、エアロダイン社) を用いて観測を行った。サルフェイト (SO<sub>4</sub>)、ナイトレイト (NO<sub>3</sub>)、アンモニウム (NH<sub>4</sub>)、クロライド (Cl)、有機物 (Org) の質量濃度が測定された。エアロゾルの採取は、4 階の窓から配管を突き出し、配管の先に PM2.5 のサイクロンを取り付け、壁から約 1m 離して行った。PM2.5 の質量濃度は TEOM (RP1400) を用い、同じ建物の屋上で観測した。

### [結果と考察]

福岡での観測結果ではエアロゾルの主要成分は SO<sub>4</sub>、NO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>、Org であり、SO<sub>4</sub> が多い期間と Org、NO<sub>3</sub> が多い期間があった。これまでの長崎県福江島、沖縄県辺戸岬の Q-AMS による観測結果から、SO<sub>4</sub> が多いときは大陸からの越境輸送が卓越していることが多く、NO<sub>3</sub>、Org が多いときには都市大気あるいは日本や韓国などの影響が大きいと考えられている。

SO<sub>4</sub> が多い期間では、0.6 マイクロメータ付近のみをピークとする粒径分布を示しており、これは福江島、辺戸岬などで観測される分布と類似している。後方流跡線 (NOAA-HYSPLIT4) を計算すると、このような粒径分布が見られるときには気塊は中国から輸送されていた。一方で、NO<sub>3</sub>、Org が多い期間は 0.2 および 0.6 マイクロメータ付近にピークを持つ二峰分布であった。都市大気のみ影響を受けている場合 (沿道での観測) では、0.1 マイクロメータ付近に単一のピークを持つ粒径分布を示すのが特徴であるが、今回の観測では、SO<sub>4</sub> とともに NO<sub>3</sub>、Org も二峰分布を示したのが特徴である。NO<sub>3</sub> が微小粒子側に多く存在していることから、越境輸送のような長距離輸送が主であるとは考えにくい。しかし、SO<sub>4</sub> が多いことや、酸化の指標となる COO フラグメント (m/z=44 のシグナル) が観測されていることから、長距離輸送に由来する成分が含まれているのと同時に、日本国内や韓国からの輸送といった 100-200km 程度の「中距離」の輸送の影響も受けられていると考えられる。

有機物の質量スペクトルデータを用いて、PMF と呼ばれる因子分析法により解析を行った。因子数などの詳細な検討は必要であるが、酸化度を指標として都市大気や越境 (長距離) 輸送されたエアロゾルに特有のスペクトルが分離された。これをもとに質量濃度ベースで、都市大気と越境大気の混合割合を推定した。

キーワード: 微小粒子, 福岡, Q-AMS, PMF

Keywords: Fine Particle, Fukuoka, Q-AMS, PMF

## エアロゾル粒子の健康影響：疫学研究による影響の有無およびその大きさの推定 Estimating health effects of atmospheric aerosol particles

上田 佳代<sup>1\*</sup>, 新田裕史<sup>1</sup>  
UEDA, Kayo<sup>1\*</sup>, NITTA Hiroshi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 国立環境研究所

<sup>1</sup> National Institute for Environmental Studies

呼吸を介して吸入された大気中のエアロゾル粒子は、主に肺や気管支などの呼吸器や、心臓・血管などの循環器に対して影響を及ぼすと考えられている。その影響メカニズムとして、エアロゾル粒子が気道や肺胞腔内に沈着し、1) 気道や肺に炎症反応を誘導し、より高濃度な曝露の場合、肺障害が発現する、2) 気道の抗原反応性を亢進させ、喘息やアレルギー性鼻炎を悪化させうる、3) 呼吸器感染の感受性を高める、等の様々な生体反応を引き起こすと考えられる。また、呼吸器系への影響以外に、1) 呼吸器刺激や自律神経機能への影響等を介し、不整脈を誘発し、心機能に変化が生じやすくする、2) 生理活性物質や過酸化物の増加等を起こし、血管系の構造変化を促進する、3) 血小板や血液凝固系の活性化、血栓形成の誘導等を介し、心臓に酸素と栄養を送る冠動脈などに血管狭窄性病変を起こしやすくし、心臓に直接的、間接的悪影響を及ぼす等が想定されている。

欧米をはじめとして、大気中のエアロゾル粒子が人の健康に及ぼす影響についての疫学研究が報告されており、日本においても観測局において測定された粒子濃度と健康事象（死亡、入院、救急受診など）の日々の変動を比較する手法を用いて、健康に及ぼす影響の大きさについて推定されている。2002～2004年の全国20地域の死亡データを統合した解析結果では、呼吸器疾患死亡と粒径が2.5マイクロメートル以下の粒子(PM<sub>2.5</sub>)濃度との関連性が認められた。すなわち、PM<sub>2.5</sub>濃度の高い日より多くの呼吸器疾患死亡が観察された。日本における解析では、その関連性が明確ではなかったが、急性心筋梗塞などの特定の心疾患に限った場合には、有意な関連性が示された。

また、これまでの欧米や日本における疫学研究では、粒子の健康影響の大きさに地域差や季節変動がみられることが報告されており、その地域における粒子成分組成が関係している可能性が示唆されている。

キーワード: エアロゾル粒子, 健康影響

Keywords: aerosol particles, health effects

## エアロゾルからみた大気化学と気候変動

### Perspective on atmospheric chemistry and climate change from aerosols

竹村 俊彦<sup>1\*</sup>

TAKEMURA, Toshihiko<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>九州大学応用力学研究所

<sup>1</sup>RIAM, Kyushu University

大気エアロゾルは、呼吸器疾患やアレルギー疾患を引き起こすほか、サブミクロンサイズの物質は肺から血液中に取り込まれて全身に循環するため、あらゆる疾患の原因となる可能性があることが知られている。日本では、戦後の高度経済成長期に各地でエアロゾルによる大気汚染が問題となり、近年では、中国の急速な経済成長に伴う越境大気汚染が西日本を中心として頻発している(山口・竹村, 2011)。中国では依然として深刻な大気汚染に見舞われている(Washington Post, 2012)ことなどから、エアロゾルの物理化学特性、大気中での挙動、健康影響をより明確にしていく必要がある。特に、脱硫装置は途上国でも普及しつつあることを考えると、硫酸塩よりも化学反応系が複雑な硝酸塩粒子や有機粒子の動態を定量的に把握・予測することが、今後より重要となってくると考えられる。また、大気汚染の一つである光化学オキシダント濃度の上昇に関しては、日本においては注意報・警報基準が明確であるために、高濃度時の一般の方々への周知がなされる。一方、光化学オキシダント濃度が注意報基準に達せず、かつ黄砂の飛来もないときにエアロゾルが高濃度となることが良く起こるが、その場合には一般の方々への情報伝達システムは確立していない。PM2.5の環境基準が日本でも2009年に定められたのを契機に、大気汚染物質飛来の観測および予測情報を広く周知するシステムを早急に整備することが重要である。

大気エアロゾルは、大気汚染を引き起こす以外に、太陽放射や赤外放射を散乱・吸収したり(直接効果)、雲の核となったりする(間接効果)ため、その濃度の変化に伴い、大気のエネルギー収支を変化させて気候変動を引き起こす。また、エアロゾルには、栄養塩としての海洋生態系への寄与、放射吸収性エアロゾルの雪氷面への沈着によるアルベドの変化、化学反応の場の提供(不均一反応)など、多岐にわたる過程を通じた気候への影響が指摘されている。しかし、気候変動に関する政府間パネル(IPCC)第4次評価報告書(AR4)における産業革命以前と比較した放射強制力の評価では、直接効果が $-0.1$  から  $-0.9 \text{ W m}^{-2}$ 、第1種間接効果が $-0.3$  から  $-1.8 \text{ W m}^{-2}$ 、黒色炭素の雪氷面への沈着によるアルベド変化が $0.0$  から  $+0.2 \text{ W m}^{-2}$  と、不確実性が非常に大きい。これら評価の不確実性を生む要因は、観測研究・数値モデル研究双方に様々な形で存在する。エアロゾルの放射強制力は、温室効果気体のものと比較すると定量的に同程度であるにもかかわらず、不確実性が大きいことから、その定量化は将来の気候変動予測という観点からも大きな鍵となっている。

本講演では、全球エアロゾル気候モデル SPRINTARS (Takemura et al., 2005, 2009) を用いた研究を中心として話題提供し、上述の課題に取り組む際の方向性について考える。

#### 参考文献

Takemura, T., et al. (2005), *J. Geophys. Res.*, 110, doi:10.1029/2004JD005029.

Takemura, T., et al. (2009), *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3061-3073.

Washington Post (2012): [http://www.washingtonpost.com/world/asia-pacific/beijing-makes-rare-concession-on-pollution-measure/2012/01/19/gIQApsI6BQ\\_story.html](http://www.washingtonpost.com/world/asia-pacific/beijing-makes-rare-concession-on-pollution-measure/2012/01/19/gIQApsI6BQ_story.html).

山口慶人, 竹村俊彦 (2011), *天気*, 58, 965-968.

キーワード: エアロゾル, 気候変動, 大気化学, 大気汚染

Keywords: aerosol, climate change, atmospheric chemistry, atmospheric pollution

## 地球温暖化に対する海洋生態系によるフィードバックの将来予測に関わる潜在的な不確実性

### Underlying uncertainty in future projection of marine ecosystem feedbacks to climate change

伊藤 彰記<sup>1\*</sup>, KOK, Jasper F.<sup>2</sup>, FENG, Yan<sup>3</sup>, PENNER, Joyce E.<sup>4</sup>  
ITO, Akinori<sup>1\*</sup>, KOK, Jasper F.<sup>2</sup>, FENG, Yan<sup>3</sup>, PENNER, Joyce E.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 海洋研究開発機構, <sup>2</sup> コーネル大学, <sup>3</sup> アルゴンヌ国立研究所, <sup>4</sup> ミシガン大学  
<sup>1</sup>JAMSTEC, <sup>2</sup>Cornell University, <sup>3</sup>Argonne National Laboratories, <sup>4</sup>University of Michigan

海洋への鉄供給量の見積りに関わる不確実性は海洋生態系による大気中二酸化炭素吸収量の算出に多大な不確実性をもたらす。従って、二酸化炭素濃度の数値予測に伴う不確実性を減らし、地球環境変化をより正確に予測するためには、海洋への鉄供給量の時空間分布をより正確に予測することが重要となる。本研究では、全球化学輸送モデルを用いて、ダスト発生量の算出時に用いられる粒径分布の違いが乾燥地から海洋へ供給される可溶性鉄供給量の算出値に与える影響に関して議論した。標準実験では、ダスト発生時に用いられる粒径分布として理論上の算出値を用いた。感度実験では、全球エアロゾル輸送モデルで幅広く仮定されている粒径分布を用いた。数値実験ではエアロゾルの光学的深さを用いて、ダスト発生量を調整した。理論上の算出値を適用した場合に計算される全球のダスト発生量はエアロゾルモデルで仮定されている粒径分布を用いた場合の平均値と比較して2倍程度に算出された。エアロゾルの光学的深さを用いて、ダストの発生量を調整したため、微小粒子側のダスト発生量はどの粒径分布を用いても比較的一定の値に算出された。大気汚染の影響を強く受ける地域において、微小粒子中の鉄は酸による変質を受けやすい。そのため、微小粒子が粗大粒子と比べて可溶性鉄の主要な供給源となり、可溶性鉄供給量の算出値はどの粒径分布を用いても比較的一定の値に算出された。一方、大気汚染の影響の少ない地域において、微小粒子中の鉄は酸による変質を受けにくい。そのため、南米砂漠の風下に当たる南大西洋では粗大粒子が微小粒子と比べて可溶性鉄の主要な供給源となり、粒径分布の理論値を適用した場合に計算される可溶性鉄供給量の算出値はエアロゾルモデルで仮定されている粒径分布を用いた場合の値と比較して1.2から5倍程度に算出された。これらの結果から、ダスト発生時の粒径分布の不確実性が地球温暖化に対する海洋生態系によるフィードバックの将来予測に関わる潜在的な不確実性をもたらすことが示唆された。今後、ダストの粒径分布を改善することが重要である。

キーワード: 鉱物エアロゾル, 大気化学輸送モデル, 可溶性鉄供給量, 粒径分布, 大気汚染, 地球温暖化

Keywords: mineral aerosol, atmospheric chemical transport model, soluble iron supply, size distribution, air pollutant, climate change

## ブラックカーボンの混合状態を表現した2次元ビンスキームの開発：3次元化学輸送モデルへの導入と観測による検証

### Development and validation of a size and mixing state resolved three-dimensional model

松井 仁志<sup>1\*</sup>, 小池 真<sup>1</sup>, 近藤 豊<sup>1</sup>, 茂木 信宏<sup>1</sup>

MATSUI, Hitoshi<sup>1\*</sup>, KOIKE Makoto<sup>1</sup>, KONDO Yutaka<sup>1</sup>, MOTTEKI Nobuhiro<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科

<sup>1</sup> Graduate School of Science, University of Tokyo

ブラックカーボンエアロゾル(BC)の混合状態は、エアロゾルの放射場や気候への影響を見積もる上で最も重要なエアロゾル特性の1つである。本研究では、エアロゾルの粒径とBCの混合状態を表現した2次元ビンスキームを開発し、領域3次元気象化学モデルWRF-chemに導入した。この2次元ビンスキームではエアロゾルの乾燥直径(40 nm - 10 μm)が12ビン、BCの全エアロゾルに対する質量比(0 - 1)が10ビンで表現され、凝縮・蒸発や凝集といったエアロゾルの微物理過程およびそれに伴う粒径・混合状態の変化が120個のビン(12 × 10ビン)を用いて計算される。

このBCの混合状態を解像したWRF-chemモデルを東アジア域の計算に適用した。計算はA-FORCE航空機観測(黄海および東シナ海上空)期間の2009年3-4月の約1ヶ月間について行い、レーザー誘起白熱法によるBC測定器(SP2)によって観測されたBCの混合状態を用いて検証を行った。モデル計算は、観測されたBCの質量濃度・数濃度、散乱性エアロゾル(BCを含まないエアロゾル)の体積濃度・数濃度について、時間変動や鉛直分布を概ね再現した。また、観測されたBCの混合状態(BCを含む粒子数の全粒子数に対する割合、BC粒子に対する散乱性成分の被覆量(シェル・コア比)、それらの時間変動・粒径依存性など)についてもその特徴を再現した。

このようなモデル計算結果を用い、BCの混合状態に対する凝縮・凝集過程の重要性について評価した。凝集過程を考慮した計算と考慮しなかった計算を行いそれらの結果を比較したところ、被覆量の少ないBC粒子(シェル・コア比の小さい粒子)の被覆成長では凝縮過程が支配的となる一方、被覆量が多い(シェル・コア比の大きい)粒径の大きなBC粒子の生成には凝集過程が不可欠であるという結果が得られた。これらの結果は、凝集過程がエアロゾルの質量濃度に対してそれほど影響を及ぼさない一方で、エアロゾルの混合状態を決定する上では非常に重要な役割を果たすことを示唆している。被覆の大きなBC粒子では光吸収や湿性除去の効率が增大すると考えられるので、BCの光学特性や放射影響、大気中での寿命という観点からも凝集過程が大きな影響を及ぼす可能性が示唆される。

発表では、排出源におけるBCの混合状態の重要性やBCの混合状態の領域的な変動についても述べたいと考えている。

キーワード: エアロゾル, ブラックカーボン, 混合状態, 領域3次元モデル, ビンモデル, 東アジア

Keywords: Aerosol, Black carbon, Mixing state, Regional three-dimensional model, Bin model, East Asia

## トルエンの光酸化反応により生成する二次有機エアロゾルの光吸収特性：波長およびNO<sub>x</sub>濃度依存性 Optical properties of secondary organic aerosols from photooxidation of toluene: wavelength and NO<sub>x</sub> dependence

中山 智喜<sup>1\*</sup>, 佐藤 圭<sup>2</sup>, 松見 豊<sup>1</sup>, 今村 隆史<sup>2</sup>, 山崎 明宏<sup>3</sup>, 内山 明博<sup>3</sup>

NAKAYAMA, Tomoki<sup>1\*</sup>, SATO, Kei<sup>2</sup>, MATSUMI, Yutaka<sup>1</sup>, IMAMURA, Takashi<sup>2</sup>, YAMAZAKI, Akihiro<sup>3</sup>, UCHIYAMA, Akihiro<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 名古屋大学太陽地球環境研究所, <sup>2</sup> 国立環境研究所, <sup>3</sup> 気象研究所

<sup>1</sup>Solar-Terrestrial Environment Laboratory, Nagoya University, <sup>2</sup>National Institute for Environmental Studies, <sup>3</sup>Meteorological Research Institute

近年、短波長可視から紫外領域に光吸収性を有する有機性炭素“ブラウンカーボン”が、大気の放射収支や光化学過程に寄与を持つ可能性が指摘されている。最近、我々は、実験室内で発生させた二次有機エアロゾル(SOA)の消散および散乱係数を測定することにより、NO<sub>x</sub>存在下でのトルエンの光酸化で生成するSOA(トルエンSOA)が、波長355nmにおいて光吸収性を有することを見出した[Nakayama et al. JGR2010]。しかし、消散および散乱の測定から、光吸収に対応する屈折率( $n = m - ki$ )の虚部 $k$ を得る場合、その見積もりには大きな不確定性が存在した。また、より長波長側での光吸収の有無や、NO<sub>x</sub>の存在量などSOAの生成条件による光吸収特性の変化については、よくわかっていない。そこで本研究では、三波長光音響分光装置(PASS)を用いて、SOAの光吸収を直接計測し、その光吸収特性について詳細に調べた。

実験では、国立環境研究所のスモッグチャンバー内に反応ガスを導入し、NO<sub>x</sub>存在下でのトルエンの光酸化によりSOAを生成させた。生成したSOAを、各装置に導入し、エアロゾルの粒径分布および、光学特性をリアルタイムで計測した。粒径分布は、走査型移動度粒径測定器(SMPS)を用いて測定した。光学特性は、吸収および散乱係数をPASS(405, 532, 781nm)で、消散係数をキャピティリングダウングラフ(532nm)で測定した。また、粒子の化学成分を飛行時間型エアロゾル質量分析計(ToF-AMS)で測定した。実験では、初期トルエン濃度を約4ppmに固定し、初期NO<sub>x</sub>濃度を0.10-0.57ppmの間で変化させた。

PASSにより得られた吸収および散乱係数、CRDSにより得られた消散係数を、同時に測定したエアロゾル粒径分布から見積もった全粒子断面積で割ることにより、吸収、散乱および消散効率を得た。得られた各効率の粒径依存性を、Mie散乱理論と比較することにより、実験データを最もよく再現する屈折率の実部および虚部を決定した。その結果、初期NO<sub>x</sub>濃度0.57ppmで生成したトルエンSOAは、405nmおよび532nmで有意な光吸収を有し、短波長になるに従い光吸収が増加することが分かった。また、初期NO<sub>x</sub>濃度が高いほど、SOAの光吸収が大きかったことがわかった。光吸収の要因として考えられるSOA中のニトロ芳香族化合物の生成収率が、NO<sub>x</sub>濃度に依存することが、観測された光吸収の初期NO<sub>x</sub>濃度依存性の要因として考えられる。発表では、ToF-AMSで測定した化学成分との関係や、トルエンSOAの光吸収の大気化学的重要性についても議論する予定である。

キーワード: エアロゾル光学特性, 二次有機エアロゾル, ブラウンカーボン, 屈折率, 質量吸収断面積, トルエン

Keywords: Aerosol optical properties, Secondary organic aerosol, Brown carbon, Refractive index, Mass absorption cross section, Toluene

## ディーゼル車排ガス中に含まれる浮遊粒子の光学特性 Optical properties of diesel exhaust particles

郭 雪松<sup>1\*</sup>, 中山 智喜<sup>1</sup>, 松見 豊<sup>1</sup>, 山田 裕之<sup>2</sup>, 戸野倉 賢一<sup>3</sup>, 猪俣 敏<sup>4</sup>

GUO, Xuesong<sup>1\*</sup>, NAKAYAMA, Tomoki<sup>1</sup>, MATSUMI, Yutaka<sup>1</sup>, Hiyroyuki Yamada<sup>2</sup>, TONOKURA, Kenichi<sup>3</sup>, INOMATA, Satoshi<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 名古屋大学太陽地球環境研究所, <sup>2</sup> 交通環境安全研究所, <sup>3</sup> 東京大学, <sup>4</sup> 国立環境研究所

<sup>1</sup>Solar-Terrestrial Environment Laboratory, Nagoya University, <sup>2</sup>National Traffic Safety and Environment Laboratory, <sup>3</sup>The University of Tokyo, <sup>4</sup>National Institute for Environmental Studies

大気エアロゾルは太陽光を散乱もしくは吸収することにより、地球大気の放射収支に影響を与えている。ディーゼル車排ガス微粒子 (DEP) は、人為活動による黒色炭素粒子 (BC) の主要な排出源の一つであり、その光学特性の詳細な理解が重要である。DEP には、黒色の元素状炭素成分 (EC) だけでなく有機炭素成分 (OC) が含まれていることが知られており、EC が OC で被覆されると、被覆成分がレンズとして働き光吸収量が増加するなど、その光学特性が変化すると予想される。また、近年、特に短波長領域において光吸収性を有する OC (ブラウンカーボン) が大気中に存在し、放射収支に影響を与えている可能性が指摘されているが、DEP 中に光吸収性を有する OC が存在するかどうかについてはわかっていない。そこで本研究では、3つの異なる波長で、エアロゾルの光吸収および散乱係数を、エアロゾルが浮遊した状態で直接計測できる光音響分光 (PASS-3) 装置を用いて、DEP の光学特性について調べたので報告する。

シャーシダイナモ上でディーゼル車を走行させ、その排気ガスを希釈したうえで各計測装置に導入した。実験は、都市での走行を想定した「過渡走行モード (JE05)」もしくは、車両を一定の速度で走行させる「等速走行モード (0, 70 km/h)」で行った。DEP に関しては、粒子取り込み口にヒーターを取り付け、様々な温度条件下で、PASS-3 装置を用いて 3 波長 (405, 532, 781 nm) における吸収および散乱係数を測定するとともに、粒径分布の測定を行った。また、各走行モードにおいて室温条件下で元素状および有機性炭素の重量濃度の測定を行った。

過渡走行モードでは、室温、100 degC、300 degC の温度条件下で、車両の加速、減速に伴い、吸収および散乱係数が大きく変動する様子をリアルタイムに計測した。その結果、特に、室温条件下での測定においては、高速走行 (~80 km/h) 前後の加減速時に、大きな散乱係数が観測された。300 degC 条件下では、散乱係数の増加が見られなかったことから、300 degC で揮発する有機炭素成分が排出されたと考えられる。得られた吸収係数から、吸収の波長依存性ファクターであるオングストローム指数 (AAE) を見積もったところ、室温条件下での測定において、有機炭素成分の排出が増加した際に、405-532 nm 間の AAE が増加することが判明した。300 degC 加熱時には EC のみが存在し、また 781 nm においては OC による光吸収はないと仮定し、300 degC 加熱時と室温時の吸収係数の波長依存性を比較することにより、OC が 405 nm および 532 nm の全光吸収に及ぼす寄与を推定した。その結果、532 nm においては光吸収への寄与はほぼない (<5%) のに対し、405 nm においては 15% 程度の寄与を有することが判明した。

等速走行モード時においては、0 km/h (アイドリング) および 70 km/h 走行時に、室温から 400 degC の間の様々な温度条件下で、測定を行った。アイドリング時および 70 km/h 走行時のいずれの場合でも、405-532 nm 間の AAE に有意な温度依存性が見られなかったことから、OC による光吸収の寄与は小さい (<6%) ことが分かった。一方、すべての波長において、400 degC 加熱条件に比べて、室温条件では光吸収係数が増加した。この原因として、OC の被覆によるレンズ効果によるものと考えられ、0 km/h では 20% 程度、70 km/h では 15% 程度、光吸収が増加することが分かった。

最近、猪俣らにより、同一車両の排気中の気相および粒子相に存在する化学成分の分析から、ニトロ芳香族化合物が存在することが確認されている。また、気相ニトロ芳香族化合物の濃度は、過渡走行モードにおける高速走行 (80 km/h 程度) 前後の加減速時に、特に高くなることがわかっている。このことから、DEP 中のニトロ芳香族化合物が、本研究で観測された OC の光吸収に寄与している可能性が高いと考えられる。

キーワード: エアロゾル光学特性, ディーゼル排ガス粒子, 光音響分光法, レンズ効果, ブラックカーボン, ブラウンカーボン  
Keywords: Aerosol optical properties, Diesel exhaust particle, Photoacoustic spectroscopy, Lensing effect, Black carbon, Brown carbon

## 航空機搭載 CVI を用いた大気エアロゾルおよび雲残渣粒子の直接観測 Direct measurement of aerosols and cloud residues using airborne CVI

松本 篤<sup>1\*</sup>, アルフォンス シュワルツェンボック<sup>2</sup>, ボリス ケネヘン<sup>2</sup>, キャリン デュボット<sup>3</sup>, オリビエ ジョーダン<sup>2</sup>, ギ フェブル<sup>2</sup>, クリストフ ゴウベール<sup>2</sup>, ジャンフランソワ ガイエ<sup>2</sup>  
MATSUKI, Atsushi<sup>1\*</sup>, SCHWARZENBOECK Alfons<sup>2</sup>, QUENNEHEN Boris<sup>2</sup>, DEBOUDT Karine<sup>3</sup>, JOURDAN Olivier<sup>2</sup>, FEBVRE Guy<sup>2</sup>, GOURBEYRE Christophe<sup>2</sup>, GAYET Jean-Francois<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 金沢大学, <sup>2</sup> 物理気象研究所, <sup>3</sup> 大気物理化学研究所

<sup>1</sup>Kanazawa University, <sup>2</sup>LaMP, <sup>3</sup>LPCA

The POLARCAT (POLar study using Aircraft, Remote sensing, surface measurements and modelling of Climate, chemistry, Aerosols and Transport), is an international program endorsed as part of the 4th International Polar Year (IPY) in 2007 and 2008 (co-sponsored by ICSU/WMO), which aims to quantify the impact of trace gases, particulate aerosols and heavy metals transported to the Arctic and their contribution to pollutant deposition and climate change in the region. The contribution from the POLARCAT-France team (<http://www.polarcat.no/activities/polarcat-cnrs>) involved in-situ aircraft measurements to better quantify the impact of aerosol particle properties on the cloud characteristics in the Arctic during the spring 2008 campaign. The focus of this particular study is to conduct detailed characterization of individual cloud residual and interstitial aerosol particles collected using an airborne CVI (Counterflow Virtual Impactor), and provide insights into the cloud nucleating properties of the Arctic aerosols.

The ATR-42 research aircraft was stationed at Kiruna airport (67°50'N, 20°20'E, 460m a.m.s.l.) in the north of Sweden, from 30 March to 11 April 2008 during the POLARCAT-France spring measurement campaign. The aircraft made multiple level flights in the presence of cloud layers and pollution plumes in the low-mid troposphere (0.3-6 km). Tropospheric aerosol particles as well as residues from various clouds (ice, liquid or mixed phase) extracted by the CVI were analyzed later in the laboratory on individual particles basis under both Scanning and Transmission Electron Microscopes coupled to Energy Dispersive X-ray detectors (SEM- and TEM-EDX).

Submicron Biomass Burning (BB) particles (enriched in K, S and often internally mixed with soot) were characteristically found in polluted air-mass in the Arctic troposphere. Such BB particles were also extracted especially from liquid phase clouds but not as frequently from ice phase clouds. On the other hand, mineral dust, bare soot, flyash and marine (sea salt often enriched in K) particles dominated the submicron ice cloud residues.

The enrichment of marine particles in ice and mixed phase residues and abundance of BB particles as interstitial aerosols found in our study is surprisingly consistent with the results during CRYSTAL-FACE experiments (Cziczo et al., 2004). They also reported high abundance of sea salt found in the ice residue versus a low quantity found in the interstitial aerosol. BB related particles (those with mass spectral features owing to Sulfates, K+, Organics, and NO+), conversely, represents the vast majority of interstitial aerosol particles but with lower representation as ice residue. This similarity is striking considering the different analytical methods involved and geographical settings (i.e. cirrus clouds over Florida in 13km).

### Reference:

Cziczo, D. J., Murphy, D. M., Hudson, P. K., & Thomson, D. S., Single particle measurements of the chemical composition of cirrus ice residue during CRYSTAL-FACE., *J. Geophys. Res.*, 109, D04201, 2004.

### Acknowledgement:

POLARCAT-France campaigns was funded by the French research agencies ANR, CNES, CNRS-INSU (LEFE-CHAT), IPEV, EUFAR and CLIMSLIP-LEFE. Special thanks to SAFIRE for their support during the planning and execution of the French ATR-42 campaigns, and DT-INSU for their help with the instrument integration.

## 異なる吸湿性を持つエアロゾル粒子の質量分析：名古屋の大気における観測 Mass spectrum analysis for aerosol particles with different hygroscopicity: Observation in the atmosphere of Nagoya

持田 陸宏<sup>1\*</sup>, 瀬戸口 義貴<sup>1</sup>

MOCHIDA, Michihiro<sup>1\*</sup>, SETOGUCHI, Yoshitaka<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 名古屋大学大学院環境学研究科

<sup>1</sup> Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University

The differences in the chemical composition from particle to particle in atmospheric aerosol are potentially very important to understand the roles of the particles in the atmosphere, e.g., the role as cloud condensation nuclei. Recent studies explored the relationship between the particle composition and the hygroscopicity based on single particle analysis (e.g., Zelenyuk et al., 2008; Herich et al., 2008), and demonstrated the capability of this method for the assessment of the aerosol mixing state. In this study, we performed single particle measurements for urban aerosols using an instrumental system that is a combination of a hygroscopicity tandem differential mobility analyzer (HTDMA) and a high resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer (HR-ToF-AMS) equipped with a light scattering (LS) module.

Single particle mass spectrum analysis for urban aerosols were performed in Higashiyama Campus, Nagoya University, Nagoya, Japan from 8 to 15, November 2011. Sample aerosols that passed through a PM1 cyclone and diffusion dryers were introduced to the HTDMA. Particles with dry mobility diameters of 330 nm were selected in the first differential mobility analyzer (DMA) of the HTDMA, then the classified aerosol was humidified and introduced to the second DMA. The particles with different diameters under the humidified conditions were selected and introduced to the HR-ToF-AMS equipped with the LS module. The collected data were analyzed using the LS analysis software.

Both the increases in the LS and mass spectrum signals were observed at least for some of the recorded data, indicating a successful detection of single particles after the classification based on both size and hygroscopicity in the HTDMA. Preliminary analysis, although it is for a very small number of samples, shows that the mass spectra varied substantially depending on particles. Although more analyses, including the analysis about the particle detection efficiency, should be performed to adequately assess the performance of the observation using the system, the initial result suggests that this method is usefulness to understand the relationship between the chemical composition and the hygroscopicity of aerosol particles.

キーワード: hygroscopic growth, urban aerosol, aerosol mass spectrometer, chemical composition, climate

## 異なる温度条件における都市エアロゾルの化学組成・粒径分布の解析 Analysis of chemical composition and size distribution of urban aerosol under three temperature conditions

瀬戸口 義貴<sup>1\*</sup>, 川名華織<sup>1</sup>, 小川修平<sup>1</sup>, 中山智喜<sup>2</sup>, 池田裕香<sup>2</sup>, 澤田祐希<sup>2</sup>, 松見豊<sup>2</sup>, 持田陸宏<sup>1</sup>

SETOGUCHI, Yoshitaka<sup>1\*</sup>, Kaori Kawana<sup>1</sup>, Shuhei Ogawa<sup>1</sup>, Tomoki Nakayama<sup>2</sup>, Yuka Ikeda<sup>2</sup>, Yuki Sawada<sup>2</sup>, Yutaka Matsumi<sup>2</sup>, Michihiro Mochida<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 名古屋大学大学院環境学研究科, <sup>2</sup> 名古屋大学太陽地球環境研究所

<sup>1</sup>Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, <sup>2</sup>Solar-Terrestrial Environment Laboratory, Nagoya University

Atmospheric aerosol components evaporate or condense as a result of the changes in air temperature. The volatility is an important property for the atmospheric lifetime of aerosol components because it could influence on the rate of chemical reactions and the removal by deposition. Recently, Huffman et al. (2009) reported atmospheric aerosol measurement using a high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer (HR-ToF-AMS) coupled to a thermodenuder. Based on the measurements, they discussed the volatility of positive matrix factorization (PMF) components, i.e., hydrocarbon-like organic aerosol (HOA), semi-volatile oxygenated organic aerosol (SV-OOA), and low-volatility oxygenated organic aerosol (LV-OOA). Our knowledge on the volatility of PMF components including the relation to the size distribution is, however, still limited. In this study, we investigated the composition and size distribution of urban aerosols and assessed the differences under different temperature conditions.

The atmospheric observation was performed in Nagoya in August 2010. The chemical composition of aerosols was obtained by introducing them to HR-ToF-AMS after they passed through a PM1 cyclone, two diffusion dryers filled silica gel, and one of two heated pipes (100 and 300 degC) or a bypass tubing. We changed the temperature conditions that particles experienced to room temperature (RT), 100 degC, and 300 degC every 30 min. The data for the period from 16 to 25 August was analyzed.

In the first three days of the studied period, the concentrations of organics and inorganics were high. In the second three days, the concentration of nitrate was high in the morning on 21, whereas the concentrations of other components were low. In the last three days, the concentrations of organics and nitrate were low. Conversely, the concentrations of sulfate and ammonium were the highest in the morning of 23. The concentrations of chemical components at 100 and 300 degC were compared with those at RT. The mean concentrations of organics, nitrate, sulfate, and ammonium at 100 degC (or 300 degC) were, respectively, 73% (9%), 71% (18%), 94% (5%), and 91% (1%) of those at RT. While the concentrations of all these components decreased by the heating to 100 degC, the differences in the shape of the size distributions at different temperatures (RT and 100 degC) were not clear. We calculated the size distributions of PMF components at RT and 100 degC based on (1) a method using the intensities of three peaks in the mass spectra ( $m/z$  43, 44, and 57) and (2) a method using the signals in 187 different  $m/z$  in each diameters. The sum of the size distributions of the PMF components calculated using these two methods agreed well with the size distributions of total organics. The centroid diameters (in the log scale) of the size distributions of the PMF components averaged for one day (from 06 to 06 LT) at RT and 100 degC were calculated. The averages (and ranges) for HOA, SV-OOA, and LV-OOA at RT were, respectively, 365 nm (325-403 nm), 362 nm (267-436 nm), and 502 nm (433-546 nm), and those at 100 degC were, respectively, 353 nm (314-454 nm), 336 nm (212-404 nm), and 497 nm (459-544 nm). Whereas the mean centroid diameter of LV-OOA was larger than the mean centroid diameters of HOA and SV-OOA, the mean centroid diameters of HOA and SV-OOA were similar regardless of the temperature conditions.

キーワード: エアロゾル質量分析計

Keywords: aerosol mass spectrometer, positive matrix factorization

## 都市大気中の海塩エアロゾル粒子の形態・組成変化について Changes of shape and composition of sea-salt aerosol particles in an urban atmosphere

足立 光司<sup>1\*</sup>, 五十嵐 康人<sup>1</sup>, ピーター ビュセック<sup>2</sup>  
ADACHI, Kouji<sup>1\*</sup>, IGARASHI, Yasuhito<sup>1</sup>, BUSECK, Peter R.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 気象研究所, <sup>2</sup> アリゾナ州立大学

<sup>1</sup>Meteorological Research Institute, <sup>2</sup>Arizona State University

Sea salt is one of the most abundant natural aerosol particles and, thus, has important influences on local and global climate. Aerosol samples were collected in Los Angeles area during the CalNex (California Research at the Nexus of Air Quality and Climate Change) campaign in 2010. Their compositions and shapes were analyzed using transmission electron microscopes (TEMs). Sodium (Na), which characterizes sea salt aerosol (SSA) particles, was detected from 43% of analyzed particles with aerodynamic diameters between 50 and 300nm. Almost all those SSA particles also contain S. Although relatively fresh SSA particles contained Cl, many aged ones did not have Cl, suggesting that Cl was replaced with sulfate as they aged in the urban atmosphere. From TEM observations, SSA particles were classified either round- or sharp- edged ones. Round-edged SSA particles were more aged (>12 hour) and reacted with sulfate than sharp edged ones. Model calculations indicate that compositions and shapes of SSA particles, both of which change within several hours in urban atmosphere, affect their hygroscopicity and light scattering, respectively. These results indicate that the climate effects of SSA depend on their ages, and such effects need to be considered in climate modeling.

キーワード: 透過型電子顕微鏡, 海塩エアロゾル粒子, CalNex, 大気汚染, カリフォルニア, エアロゾルエイジング

Keywords: Transmission electron microscope, sea salt aerosol particles, CalNex, atmospheric pollution, California, aerosol aging

## 富士山斜面の雲の上・下で捕集したエアロゾル粒子 Atmospheric aerosol particles collected above and below clouds along the pass of Mt. Fuji

上田 紗也子<sup>1\*</sup>, 三浦 和彦<sup>1</sup>UEDA, Sayako<sup>1\*</sup>, MIURA, Kazuhiko<sup>1</sup><sup>1</sup> 東京理科大学<sup>1</sup>Tokyo University of Science

大気エアロゾル粒子のサイズと組成は、大気エアロゾル粒子による気候影響や物質輸送を評価する上での基礎的パラメータである。大気エアロゾル粒子の光学的特性や物理化学的特性は、粒子サイズと組成の変化に伴い大気中で変化する。粒子サイズや組成を変える主な過程として、低揮発性気体物質の凝縮・吸着や置換反応、粒子同士の衝突（凝集）、雲を介した過程（雲過程）が挙げられる。雲過程とは、エアロゾル粒子が雲凝結核として働いて雲粒（液滴）となった際に、気体物質の溶けこみや雲粒同士の衝突した後、再び水分が蒸発して雲粒からエアロゾル粒子に戻る過程である。雲過程は、サブミクロンからミクロンサイズの粒子で、粒子サイズを飛躍的に変える過程と言われている。しかし、雲過程に関する観測的報告は少なく、粒子サイズと組成がどの程度変わるのかは不明である。

本研究では、雲過程によるエアロゾル粒子の組成とサイズの変化を見積もることを目的とし、2011年夏期に富士山で4回（7/15、7/28、8/3、8/15）の徒歩観測を行った。富士山頂（標高3776 m）から御殿場ルートを通り、御殿場新五合目（標高1440 m）または麓の太郎坊（標高1300 m）まで3~5時間かけて下った。雲の上・中・下として、霧が発生し始める高度と、霧の中、霧から抜けた高度で20分程度留まり、粒子数濃度測定と電子顕微鏡観察用の試料採取を行った。粒径別の粒子数濃度は、KR-12（OPC、リオン社製）に拡散ドライヤーを配し、30%RH以下の状態で測定した。霧粒を除く粒子数濃度も測定するため、インレットに50%カットオフ径5 μmのインパクターを2分毎に付けはずして測定した。電子顕微鏡観察用のエアロゾル試料は、拡散ドライヤーを通した後、2段インパクター（50%カットオフ径1、0.3 μm）でカーボン補強したコロジオン膜上に採取した。採取した試料は、Pt/Pd蒸着を斜め（ $\arctan(0.5)$ ）から蒸着を施した後、透過型電子顕微鏡で観察し、個別粒子についてエネルギー分散型X線（EDS）による元素分析を行った。

7/15、8/3、8/11の観測では、山道で風は主に斜面下から上に吹き、途中で降水を伴わない薄い霧が、それぞれ標高1700~3300 m、1300~3300 m、2000~2400 mで見られた。7/28は、標高3720 m以上は降水を伴う濃い霧に覆われており、山頂も霧の中であった。0.3 μm以上の粒子数濃度は、7/15、8/11は雲の上から下でそれぞれ71~79 cm<sup>-3</sup>、104~136 cm<sup>-3</sup>と雲の上下で同程度であったが、8/3は雲の上で21 cm<sup>-3</sup>、下で120 cm<sup>-3</sup>と雲下で一桁近く低かった。各観測時刻・高度別の後方流跡線解析によれば、7/15と8/11は雲上と雲下で気塊の輸送経路が殆ど同じであったが、8/3は雲上と雲下で異なった。

本研究では雲過程の前後の気塊を比較するため、谷風影響下で、かつ気塊の輸送経路も同じ雲上と雲下で採取した、7/15と8/11の試料中の粒子（0.5~2 μm）について、EDS分析による個別粒子の組成を比較した。これらの試料では、雲の上下とも海塩粒子の成分であるNaを含む粒子が半分以上を占めた。7/15のNa含有粒子では、雲下ではClおよびSが含まれる粒子、雲の上ではClを含まない粒子が多く、ClとNaの原子数比の平均値（Cl/Na）は、雲下で0.30、雲上で0.00であった。NaCl粒子の主な変質過程として、Clの置換によるNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>やNaNO<sub>3</sub>の生成があげられる。雲上でのS/Na比（0.20）は、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の比（0.5）より低いが、雲下（0.16）より高かった。これらの結果は、雲過程の際に、海塩粒子中のClがSO<sub>4</sub>とその他物質に置換されたことを示唆した。一方、8/11は、雲の上も下でも、Clを含まないNa含有粒子が多く、0.5~2 μmでの原子量比Cl/Naの平均値は、雲の下上とも0.00であったが、雲上のS/Na比（0.31）は雲下（0.17）より高かった。このことから、雲下で十分変質していた海塩粒子に、雲過程の際に硫酸塩が付加されたと考えられる。変質した海塩粒子にH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が付加したと仮定すると、8/11の雲上下のS/Na比の差から見積もられる粒子ひとつあたりに雲過程で付加されたH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>は、粒子質量の1割であった。

【謝辞】 観測にご協力下さった皆様に深く感謝いたします。本観測は、NPO法人「富士山測候所を活用する会」が富士山頂の測候所施設の一部を気象庁から借用管理運営している期間に行われた。本研究の一部は東京理科大学特定研究助成金共同研究、科研費基盤研究C（22510019）、東京理科大学総合研究機構山岳大気研究部門2011年度活動経費・活動補助費の助成により行われた。

キーワード: 大気エアロゾル, 海塩粒子, 雲過程

Keywords: atmospheric aerosol particle, sea salt aerosol, in cloud process

## 夏季南極対流圏中のエアロゾル粒子の混合状態と鉛直分布: ANTSYO-II (AGAMES) 観測

### Vertical distributions of aerosol constituents in the Antarctic troposphere during the ANTSYO-II: AGAMES campaign

原 圭一郎<sup>1\*</sup>, 平沢 尚彦<sup>2</sup>, 山内 恭<sup>2</sup>, 和田 誠<sup>2</sup>, アンドレアス ハーバー<sup>3</sup>

HARA, Keiichiro<sup>1\*</sup>, HIRASAWA, Naohiko<sup>2</sup>, YAMANOUCHI, Takashi<sup>2</sup>, WADA Makoto<sup>2</sup>, Andreas HERBER<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 福岡大, <sup>2</sup> 極地研, <sup>3</sup> アルフレッド・ウェゲナー研究所

<sup>1</sup>Fukuoka Univ., <sup>2</sup>NIPR, <sup>3</sup>AWI

夏季南極対流圏中のエアロゾル物理的・化学的特性や温室効果気体とその空間分布に関して知見を得ることを目的とし、第48次南極地域観測隊夏隊で日本とドイツの共同による航空機大気観測: ANTSYO (Antarctic flight mission at Syowa region: Airborne geophysical, glaciological and atmospheric research in east Antarctica) -II: AGAMES (Antarctic trace gas and aerosol airborne measurement study) を、Neumayer 基地と昭和基地近傍の大陸上に位置する S17 を拠点にして実施した。ここでは、南極対流圏中のエアロゾル粒子成分とその混合状態と空間分布について報告する。

日本・ドイツ共同航空機観測のため、アルフレッド・ウェゲナー研究所 (AWI) 所有の双発機 (Polar-2; ドルニエ-228) を使用し、大気観測を実施した。2006年12月23-31日は、Neumayer 基地周辺と Kohnen 基地周辺 (12月28,29日のみ) で、2007年1月7日~24日は昭和基地近傍の大陸上に位置する S17 を拠点として航空機観測を行った。エアロゾル試料採取には航空機観測用に開発した1段式エアロゾルインパクター (カットオフ径 約 0.2 micrometer) を使用した。得られたエアロゾル試料は、透過型電子顕微鏡 (TEM) と走査型電子顕微鏡エネルギー分散型 X 線分析装置 (SEM-EDX) を用いて、個別試料の形態観察・組成分析を行った。

個別粒子分析から、(1) 硫酸粒子、(2) 完全に Cl を損失した変質海塩粒子、(3) (Cl が残存している) 海塩粒子、(4) 土壌粒子、(5) CaSO<sub>4</sub> 粒子、(6) K を含有する硫酸塩粒子、(7) Mg を含有する硫酸塩粒子、(8) リン酸塩とみられる粒子が確認された。エアロゾル成分空間分布を定量的に比較するために、各粒子組成・混合状態の存在割合 (Relative abundance) を求めた。今回の観測では、すべての試料でサテライト構造を有する硫酸粒子が主成分として確認され、存在割合が >95% を超す試料も確認された。海塩粒子 (変質粒子も含む) は対流圏下部で存在割合が高くなる傾向を示すことが多かったが、一部のフライトでは、自由対流圏中層 (3000-6000m) でも海塩粒子が確認された。境界層~自由対流圏下部で得られた海塩粒子は、完全に変質した海塩粒子が主要だったのに対し、自由対流圏で得られた海塩粒子では、Cl が残存した海塩粒子も多数確認されていた。この鉛直分布は、海塩粒子の発生地域 (緯度) と南極域への空気塊の輸送過程を議論する上では、重要な情報である。また、K 含有硫酸 (塩) 粒子は、自由対流圏上層で確認されることが多く、存在が確認された試料のほとんどでは、存在割合は <1% 程度だったが、存在割合が 7% 近くに達した試料もあった。K 含有硫酸 (塩) 粒子はバイオマス燃焼や化石燃料燃焼などの燃焼過程から放出されるため、K 含有硫酸 (塩) 粒子の鉛直分布は対流圏上層 (あるいは成層圏下部) 経路で燃焼起源物質が南極上空へ輸送されていることを強く示唆する。当日は、空気塊の履歴と合わせて、議論する予定である。

キーワード: エアロゾル, 南極, 対流圏, 空間分布

Keywords: aerosols, Antarctica, Troposphere, Spatial distributions

## 質量分析計を用いた実時間型エアロゾル組成計測法の開発 Development of online aerosol composition analyzers based on mass spectrometry

竹川 暢之<sup>1\*</sup>, 宮川 拓真<sup>1</sup>, 武田 直希<sup>2</sup>, 武居 正彦<sup>2</sup>, 平山 紀友<sup>2</sup>

TAKEGAWA, Nobuyuki<sup>1\*</sup>, Takuma Miyakawa<sup>1</sup>, Naoki Takeda<sup>2</sup>, Masahiko Takei<sup>2</sup>, Noritomo Hirayama<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 東京大学先端科学技術研究センター, <sup>2</sup> 富士電機株式会社

<sup>1</sup> RCAST, University of Tokyo, <sup>2</sup> Fuji Electric, Co., Ltd.

オンライン型エアロゾル質量分析法の進歩は、エアロゾルの生成・消滅プロセスの理解に大きく貢献してきた。米国エアロダイ社のエアロゾル質量分析計 (AMS) は、その代表的な装置である。AMS は、空力学レンズにより導入した粒子を 600 度のヒーターに衝突させて気化した後、電子イオン化 (EI) 質量分析計 (QMS または TOFMS) により粒子成分を定量する仕組みになっている。AMS を用いた観測は世界の様々な地域で行われており、無機・有機エアロゾルの動態に関して多くの知見をもたらした。一方、AMS の粒子捕集効率は組成によって大きく異なるなどの問題が指摘されており、それは未だに解決していない。これは、固体粒子は跳ね返りやすく、液体粒子は跳ね返らず捕集されるためである。より正確な定量のためには、固体・液体によらず高効率で粒子を捕集できる仕組みが必要である。我々は、粒子捕集・レーザー脱離方式に基づく新しい装置 (Particle Trap Laser Desorption Mass Spectrometer: PT-LDMS) を開発している。装置の主要部分は、空力学レンズ、粒子捕集部、QMS、および炭酸ガスレーザーにより構成される。粒子捕集部は、空力学レンズにより生成された高速 (~100 m/s) の粒子を効率良く捕集するために独自に設計・製作したものである。捕集された粒子は炭酸ガスレーザー加熱により気化し、EI-QMS により検出される。本発表では、主に粒子トラップの概念と実験室における性能評価について議論する。

キーワード: エアロゾル組成, 粒子トラップ, レーザー脱離, 質量分析計, オンライン計測

Keywords: Aerosol Composition, Particle trap, Laser desorption, Mass spectrometer, Online measurement

## 蛍光法を用いた大気エアロゾル粒子の測定 Measurement of fluorescence from a single-particle in the ambient air

竹谷 文一<sup>1\*</sup>, 金谷 有剛<sup>1</sup>  
TAKETANI, Fumikazu<sup>1\*</sup>, KANAYA, Yugo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 海洋研究開発機構

<sup>1</sup>JAMSTEC

It is well known that atmospheric aerosol which influences radiation budgets by scattering and absorbing is significant species. For aerosol measurement, optical techniques are adapted widely. Of the techniques, fluorescence is one of useful techniques for detecting organic compounds in the aerosol particles, especially biological one. In this study, we employed a single-particle fluorescence sensor for the detection of fluorescence particles, to test the possibility for the classification of organic aerosol in the ambient air.

The single-particle fluorescence sensor, WIBS4, is installed a continuous-wave 635nm diode laser for the detection of particles and the determination of particle size. A forward scattering quadrant photomultiplier tube (PMT) used for determination of particle size and shape. The instrument is also utilized two pulsed xenon UV sources emitting at different wavebands (280nm and 370nm) for the detection of fluorescence from an UV-excited particle.

We demonstrated ambient air measurement from April 20 to May 20, 2010 using WIBS4 instrument and PM2.5 mass concentration monitor at the Yokosuka campus of JAMSTEC. In the May 2-4, high mass concentrations of PM2.5 (>50 ug/m<sup>3</sup>) were observed. From the particle size and shape analysis by WIBS4 instrument in this period, it was suggested that the dust particles were measured. Also from fluorescence analysis, observed particles have fluorescence, suggesting that some dust particles contain the fluorescent compounds.

Keywords: fluorescence, single particle, atmospheric aerosol

## NIES ライダーネットワークデータを用いたエアロゾル・雲解析 Aerosol and cloud analyses using NIES lidar network observation data

西澤 智明<sup>1\*</sup>, 杉本伸夫<sup>1</sup>, 松井一郎<sup>1</sup>, 清水厚<sup>1</sup>

NISHIZAWA, Tomoaki<sup>1\*</sup>, Sugimoto Nobuo<sup>1</sup>, Matsui Ichiro<sup>1</sup>, Shimizu Atsushi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 国立環境研究所

<sup>1</sup>National Institute for Environmental studies

We have established a ground-based lidar network (NIES lidar network) covering a wide area in East Asia since 2001 in order to monitor and understand the movements and the optical properties of Asian dust, air-pollution aerosols, and clouds. As part of the NIES lidar network observation, we have conducted shipborne lidar measurements using the research vessel MIRAI of JAMSTEC since 1999 in order to understand the optical properties of aerosols and clouds over ocean and provide vertical distribution data of aerosols and clouds for validation of numerical models and satellite-borne measurements. A compact two-wavelength (532 and 1064nm) backscatter (b) and one-wavelength (532nm) polarization (d) Mie-scattering lidar system (i.e., 2b+1d lidar system) with automatic measurement capability is used in the ground-based and shipborne observations. To better understand the optical properties of aerosols and clouds, we improved some lidars used in the ground-based lidar network observation by adding a channel measuring Raman scattering light from nitrogen gas. These improved lidars (Mie-Raman lidar system) can provide particle (i.e., aerosols and clouds) extinction data (a) at 532nm without assuming an extinction-to-backscatter ratio (i.e., 1a+2b+1d lidar system), unlike Mie-scattering lidar. We also constructed a new lidar system using High spectral resolution lidar (HSRL) technique; this lidar provides 1a (532nm), 2b (532 and 1064nm), and 1d (532nm) data like the Mie-Raman lidar. We installed the developed HSRL system on the vessel MIRAI and conducted the shipborne measurements over Indian ocean last year. To analyze the ground-based and shipborne 2b+1d lidar data, we developed algorithms to retrieve aerosol optical properties. The algorithms identify several main aerosol components in the atmosphere (e.g., dust, sea-salt, and air-pollution particles) and retrieve their extinction coefficients at each slab layer. These algorithms assume an external mixture of the aerosol components; mode radii, standard deviations and refractive indexes for each aerosol component are prescribed based on the literatures such as the Optical Properties of Aerosols and Clouds (OPAC) database; the optical properties for each aerosol component are computed from Mie theory on the assumption that their particles are spherical, except for dust. To consider the effect of nonsphericity, the dust optical properties are theoretically computed on the assumption that the particles are spheroidal. In these algorithm developments, we found that particle extinction data are useful to classify strongly light absorption particles. We are then developing an algorithm to identify black carbon particles as well as dust, sea-salt, and air-pollution particles with weak light absorption (e.g., sulfate and nitrate) using the ground-based and shipborne 1a+2b+1d lidar data. In the conference, we introduce the lidar systems used in the NIES lidar network observation and the observed data. We also present the outlines of the aerosol classification and retrieval algorithms and report the results of the application of the algorithms to the observed lidar data to demonstrate their abilities.

キーワード: エアロゾル, 雲, ライダー, ネットワーク観測

Keywords: aerosol, cloud, lidar, network observation

## 対流圏オゾン光化学へのエアロゾル影響：中国 Rudong におけるオゾン等光解離速度定数 (J 値) のエアロゾルによる低下

### Impact of aerosols on tropospheric ozone photochemistry: Reduction of J values by dense aerosols at Rudong, China

金谷 有剛<sup>1\*</sup>, Xiaole Pan<sup>1</sup>, 入江 仁士<sup>1</sup>, 竹谷 文一<sup>1</sup>, 高島 久洋<sup>1</sup>, Zifa Wang<sup>2</sup>

KANAYA, Yugo<sup>1\*</sup>, Xiaole Pan<sup>1</sup>, IRIE, Hitoshi<sup>1</sup>, TAKETANI, Fumikazu<sup>1</sup>, TAKASHIMA, Hisahiro<sup>1</sup>, Zifa Wang<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 海洋研究開発機構地球環境変動領域, <sup>2</sup> 中国科学院大気物理研究所

<sup>1</sup>RIGC/JAMSTEC, <sup>2</sup>IAP/CAS

2010年5-6月、中国江蘇省如東 (Rudong, 32.26N, 121.37E) にて、オゾンと前駆物質、エアロゾル化学成分・重量濃度・サイズ分布・光学パラメータを測定する集中観測を中国科学院大気物理研究所ほかと共同で実施した。観測場所は黄海の西に位置し、上海からは北へ 100 km、Rudong 市街からは 15km 南東に離れている。その場のオゾン光化学生成速度を検討するため、オゾン前駆物質濃度に加え、スペクトロラジオメータによって紫外～可視の太陽光 spectral actinic flux を測定し、各化学種 (オゾンほか) 吸収断面積と光解離量子収率を畳み込み、光解離速度定数 (J 値) を算出した。晴天日の正午付近 (太陽天頂角 < 15 度) の J(O<sub>3</sub>), J(NO<sub>2</sub>) 値は、MAX-DOAS によって決定したエアロゾル光学的厚さ (AOD, 波長 476nm) が 0.17 ~ 1.26 の範囲で増加すると有意に減少する傾向を示した。AOD=1.26 の場合の J(O<sub>3</sub>), J(NO<sub>2</sub>) は、AOD=0.17 の場合の値の 58%, 74% まで減少した。日本では近年 AOD のダイナミックレンジが狭いため、このような J 値の顕著な減衰は観測しにくく、中国での観測で初めて捉えることができた。放射伝達モデル TUV ver. 4.6 を用いて、AOD や単一散乱アルベド (SSA) を変化させながら J 値を計算し、オゾン全量を 330DU の場合に補正された観測値と比較した。5月24-25日正午付近 (AOD:0.19-0.35) の J(O<sub>3</sub>), J(NO<sub>2</sub>) 観測値は、SSA がそれぞれ 0.85, 0.90 程度の場合の計算値と一致した。また、6月23日正午付近 (AOD:1.09-1.26) の J(O<sub>3</sub>), J(NO<sub>2</sub>) 観測値は SSA がともに 0.95 程度の場合の計算値と一致した。これとは独立に、ネフェロメータによる散乱係数測定 (大気中の湿度を考慮)、マルチアングル吸収光度計による吸収係数測定とから推定された SSA 値は 5月24-25日、6月23日でそれぞれ 0.87, 0.94 (波長 530nm) であり、J 値の観測値・計算値の比較から推定された値と整合的であった。このようなエアロゾルによる J 値の減少は、現在は中国でのオゾン生成を抑制していると考えられ、今後大気中エアロゾル量の改善が起こると、オゾン生成速度はより上昇することが懸念される。

キーワード: エアロゾル, オゾン, 光解離速度定数, エアロゾル光学的厚さ, 単一散乱アルベド

Keywords: Aerosol, Ozone, Photolysis rate, aerosol optical density, single scattering albedo

## 東南アジアにおける越境汚染とコールドサージ現象 Transboundary pollution in association with "cold surge" phenomena

王平<sup>1</sup>, 遠藤 晶哉<sup>1</sup>, 鈴木 崇央<sup>1</sup>, 北 和之<sup>1\*</sup>, 荻野 慎也<sup>2</sup>, 米村 正一郎<sup>3</sup>, Boossarasiri Thana<sup>4</sup>

WANG, Ping<sup>1</sup>, Masaya Endo<sup>1</sup>, Takao Suzuki<sup>1</sup>, KITA, Kazuyuki<sup>1\*</sup>, OGINO, Shin-Ya<sup>2</sup>, Seiichirou Yonemura<sup>3</sup>, Boossarasiri Thana<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 茨城大学理学部, <sup>2</sup> 海洋研究開発機構, <sup>3</sup> 農業環境技術研究所, <sup>4</sup> チュラロンコン大学

<sup>1</sup>Faculty of Science, Ibaraki University, <sup>2</sup>JAMSTEC, <sup>3</sup>NIAES, <sup>4</sup>Chulalongkorn University

タイをはじめとする東南アジア域は、熱帯域の中では産業が発達し、また乾季には熱帯特有のバイオマス燃焼の影響も大きく、それらが複合して対流圏オゾンやCOの濃度に影響を与えていると考えられる。また、産業発展著しい中国およびインドの中間に位置し、それらからの越境汚染の影響も考えられる。

本研究では、タイ中西部の農村域に位置するピマイ (15.2 °N、103.8 °E) で、2007年より継続している地表オゾン、一酸化炭素 (CO) の観測結果から、この地域での地表オゾンとCOの濃度とその変動要因、特に越境汚染の影響について明らかにすることを目的としている。また、ちょうど10年前の1997-1998年にオゾン、COの観測をSrinakarinで行なったPochanart et al. (2000,2001,2003) との比較から、この地域での10年間のオゾン / COの濃度変化について考察する。

オゾンおよびCO濃度の観測は、Srinakarinおよびピマイとも、それぞれ紫外吸光法および非分散赤外吸光法によって行われている。各測定値の1時間平均値を使用した。いずれの観測値も乾季に増加し雨季に減少する季節変化を示す。しかし必ずしも単調な変化を示すわけではなく、乾季前半にはしばしば濃度増加・減少を繰り返す周期的な変化が見られる。

CO濃度が夜間増加し昼間減少する日変化を示す場合、周辺地域での放出の影響が強いことを示すと考えられる。明け方と夕方での濃度振幅が50ppbvを超える、明瞭な日変化を示す日は、2～5月の乾季后半に集中し、この時期に頻発する農業残渣などのバイオマス燃焼の影響であると考えられる。

そのような日変化が見られない時期については、濃度変化が長距離輸送の影響を受けていると考えられる。後方流跡線によりその特徴を明確にして、通過地域とそこへの滞在時間を基準に観測された空気塊を分類した。雨季はインド洋を起源とする空気塊が卓越し低濃度で特徴付けられる。乾季前半は中国大陸を起源とする空気塊が到達する場合に高濃度、東シナ海を起源とする空気塊が到達する場合に低濃度となり、乾季后半には南シナ海を起源とする空気塊が到達する場合に高濃度となるという特徴が見られた。特に乾季前半の中国および東シナ海空気塊が交互に観測される気象メカニズムについて考察した。東～東南アジア域でコールドサージ (気圧サージ) 現象が発生する時に、アジア大陸から冷たい中国での汚染を受けた空気が輸送され、その構造がゆるみながら太平洋へと移動すると、東シナ海から比較的きれいな空気が輸送されてくることが明らかになった。

次に各気塊分類ごとに、1997～1999と2007～09年の10年間での変化について考察した。中国から輸送されてきた空気塊ではCO濃度、オゾン濃度ともに明確な増加傾向が見られ、中国大陸南部での経済発展に伴い、汚染物質の排出量が増加し、越境輸送されてきたと考えられる。インド洋起源空気塊・南シナ海空気塊においてはオゾン濃度増加傾向がみられるが、Srinakarinとは異なり、Phimaiに到達する空気塊はインドシナ半島上空に入り Bangkok 付近の上空を輸送され、都市汚染の影響を受けたため、O<sub>3</sub>濃度が光化学生成により増加した可能性が考えられる。

キーワード: 対流圏オゾン, 東南アジア, 越境汚染, コールドサージ

Keywords: tropospheric ozone, southeast Asia, transboundary pollution, cold surge

## 硝酸の三酸素同位体組成を指標に用いた $\text{NO}_X$ の光化学反応過程解析 Regional differences in the photochemical reaction paths of $\text{NO}_X$ estimated from the $\text{D}^{17}\text{O}$ tracer of nitrate

大山 拓也<sup>1\*</sup>, 角皆 潤<sup>1</sup>, 小松 大祐<sup>1</sup>, 中川 書子<sup>1</sup>, 野口 泉<sup>2</sup>, 山口 高志<sup>2</sup>, 佐藤 啓市<sup>3</sup>, 大泉 毅<sup>3</sup>, 坪井 一寛<sup>4</sup>, 木戸 瑞佳<sup>5</sup>  
OHYAMA, Takuya<sup>1\*</sup>, TSUNOGAI, Urumu<sup>1</sup>, KOMATSU, Daisuke<sup>1</sup>, NAKAGAWA, Fumiko<sup>1</sup>, Izumi Noguchi<sup>2</sup>, Takashi Yamaguchi<sup>2</sup>,  
Keiichi Sato<sup>3</sup>, Tsuyoshi Ohizumi<sup>3</sup>, TSUBOI, Kazuhiro<sup>4</sup>, Mizuka Kido<sup>5</sup>

<sup>1</sup> 北海道大学大学院理学院, <sup>2</sup> 道総研環境科学研究センター, <sup>3</sup> アジア大気汚染研究センター, <sup>4</sup> 気象研究所地球化学研究部,  
<sup>5</sup> 富山県環境科学センター

<sup>1</sup> Faculty of Sci., Hokkaido University, <sup>2</sup> Hokkaido Res. Org., Inst. Environ. Sci., <sup>3</sup> Asia Center for Air Pollution Res., <sup>4</sup> Meteorological Res. Inst., <sup>5</sup> Toyama Pref. Environ. Sci. Res.

Anthropogenic activities emitted large quantities of  $\text{NO}_X$  to the atmosphere.  $\text{NO}_X$  are oxidized to nitrate via photochemical reactions with  $\text{O}_3$  and OH radical. The photochemically produced nitrate finally deposited on to surface environments as dry and wet depositions during polluted air-mass transport. Increasing anthropogenic activities could increase the deposition flux. Besides, they could also change the photochemical reaction paths. However, it is difficult to determine the major photochemical path through the observation only on the concentration of either  $\text{NO}_X$  in atmosphere or nitrate in wet deposition.

The triple oxygen isotopic composition ( $\text{D}^{17}\text{O} = \text{d}^{17}\text{O} - 0.52 * \text{d}^{18}\text{O}$ ) of nitrate can be a useful tracer to quantify the contribution of  $\text{O}_3$  within the photochemical paths. The photochemically produced nitrate via  $\text{O}_3$  having large  $^{17}\text{O}$  anomaly shows large  $\text{D}^{17}\text{O}$  value, whereas that via OH radical, by contrast, shows small  $\text{D}^{17}\text{O}$  value. Thus, we could clarify the major photochemical oxidation path of  $\text{NO}_X$  using  $\text{D}^{17}\text{O}$  values of depositional nitrate.

We have collected wet deposition (precipitation) samples extensively in Japan (Figure 1). Except for the site in sub-tropical region (Minamitorishima), the  $\text{D}^{17}\text{O}$  values of nitrate showed distinct seasonal variations. In summer, the reaction between  $\text{NO}_X$  and OH is the dominant photochemical oxidation path for the production of nitrate. In contrast, the reaction of  $\text{NO}_X$  with  $\text{O}_3$  becomes relatively important in winter. In addition, we found that the annual average  $\text{D}^{17}\text{O}$  values at Sado-Seki and Kosugi were larger than that at Rishiri located at high latitude (Figure 1). Generally, as the contributions of  $\text{O}_3$  increase with latitude, the annual average  $\text{D}^{17}\text{O}$  values become larger in higher latitude. The inverse latitudinal distributions of  $\text{D}^{17}\text{O}$  value can be explained by regional differences in the photochemical reaction paths of  $\text{NO}_X$ .

キーワード: 三酸素同位体組成, 光化学反応過程, 硝酸

Keywords: triple oxygen isotope, photochemical reaction paths, nitrate

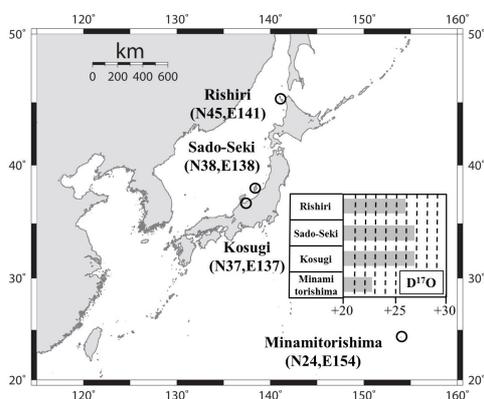


Figure 1 Sampling locations and annual average  $\text{D}^{17}\text{O}$  values

## SMILES 観測による ClO + HO<sub>2</sub> → HOCl + O<sub>2</sub> の反応速度定数の導出 Estimation of the reaction rate constant of ClO + HO<sub>2</sub> to HOCl + O<sub>2</sub> by SMILES observation

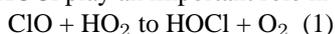
栗林 康太<sup>1\*</sup>, 佐川 英夫<sup>2</sup>, 佐藤 知紘<sup>1</sup>, 笠井 康子<sup>2</sup>

KURIBAYASHI, Kouta<sup>1\*</sup>, SAGAWA, Hideo<sup>2</sup>, SATO, Tomohiro<sup>1</sup>, KASAI, YASUKO<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 東京工業大学, <sup>2</sup> 情報通信研究機構

<sup>1</sup>Tokyo institute of Technology, <sup>2</sup>NICT

HOCl play an important role in the ozone chemistry to link the odd ClO<sub>x</sub> and the odd HO<sub>x</sub> with the reaction,



This is the only one reaction to produce HOCl in the middle atmosphere in the gas phase. This reaction is a key in the middle stratospheric ozone loss for the partitioning of the Cl atomic radical.

There are several laboratory studies to determine the reaction rate constant of (1). But these reaction rate constants have large discrepancies with large uncertainties as  $k_{\text{HOCl}} = 3.3 \times 10^{-11} \exp(-850/T) + 4.5 \times 10^{-12} (T/300)^{-3.7}$  (Stimpfle et al, 1979) or  $k_{\text{HOCl}} = (1.75 \pm 0.52) \times 10^{-12} \exp[(368 \pm 78)/T]$  (Hickson et al, 2007). Main reason for its uncertainty is that the chemical reaction of (1) is the reaction of ClO radical and HO<sub>2</sub> radical. Therefore, in laboratory experiment for the calculation of this reaction rate constant, the generations of two radical is too difficult, and it is also difficult to extract only this reaction purely.

We have estimated the reaction rate constant of (1) from the atmospheric observation directly in the upper stratosphere/ lower mesosphere (US/LM) region by using a new super-sensitive remote sensing technology named Superconducting SubMillimeter-wave Limb Emission Sounder (SMILES) on the International Space Station (ISS)

We had estimate the reaction rate constant of (1) with the procedure as below.

1) We discovered that the time period when the reaction of (1) was purely happened is from one hour after sunset to one hour before sunrise.

2) From the time variations of ClO and HO<sub>2</sub> of this time period, we calculated the reaction rate constant of (1). The estimated reaction rate constant is  $8.9 \times 10^{-12} [\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}]$  (20S-40S, 0.54hPa, 254.5K)

3) From this reaction rate constant and the time variations of ClO and HO<sub>2</sub>, we calculated the time variations of HOCl.

4) We checked the comparison between these calculated values and observed values. Our calculated values was in good agreement with the observed values.

5) We checked the comparison between our estimated reaction rate constants and the previous reaction rate constants. Our estimated reaction rate constant,  $k_{\text{HOCl}} = 8.9 \times 10^{-12}$  (20S-40S, 0.54hPa, 254.5K), was between the reaction rate constant,  $k_{\text{HOCl}} = 7.43 \times 10^{-12}$  (Hickson et al), and the reaction rate constant,  $k_{\text{HOCl}} = 9.44 \times 10^{-12}$  (Stimpfle et al).

キーワード: サブミリ波, SMILES, HOCl

Keywords: SMILES, HOCl

## C-130H 輸送機で観測された自由対流圏中における温室効果ガスの季節変動 Seasonal variations of greenhouse gases observed in the free-troposphere using a C-130H cargo aircraft

丹羽 洋介<sup>1\*</sup>, 坪井 一寛<sup>1</sup>, 松枝 秀和<sup>1</sup>, 澤 庸介<sup>1</sup>, 中村 雅道<sup>2</sup>, 久保池 大輔<sup>2</sup>, 齊藤 和幸<sup>2</sup>, 大森 英裕<sup>2</sup>, 岩坪 昇平<sup>2</sup>, 西 秀紘<sup>2</sup>, 花宮 義和<sup>2</sup>, 辻 健太郎<sup>2</sup>, 馬場 祐介<sup>2</sup>, 町田 敏暢<sup>3</sup>

NIWA, Yosuke<sup>1\*</sup>, TSUBOI, Kazuhiro<sup>1</sup>, MATSUEDA, Hidekazu<sup>1</sup>, SAWA, Yousuke<sup>1</sup>, Masamichi Nakamura<sup>2</sup>, Daisuke Kuboike<sup>2</sup>, Kazuyuki Saito<sup>2</sup>, Hidehiro Ohmori<sup>2</sup>, Shohei Iwatsubo<sup>2</sup>, Hidehiro Nishi<sup>2</sup>, Yoshikazu Hanamiya<sup>2</sup>, Kentaro Tsuji<sup>2</sup>, Yusuke Baba<sup>2</sup>, MACHIDA, Toshinobu<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 気象研究所, <sup>2</sup> 気象庁, <sup>3</sup> 国立環境研究所

<sup>1</sup>Meteorological Research Institute, <sup>2</sup>Japan Meteorological Agency, <sup>3</sup>National Institute for Environmental Studies

Atmospheric measurements of greenhouse gases (GHGs) are conducted mostly at ground-based stations. Therefore, spatial and temporal variations of GHGs in the free-troposphere are not fully understood. Since February 2011, Japan Meteorological Agency has operated air flask sampling measurements of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), carbon monoxide (CO), methane (CH<sub>4</sub>), and nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) using a C-130H cargo aircraft in cooperation with the Ministry of Defense. The aircraft flies from Kanagawa to Minamitori-shima over the western North Pacific once a month, collecting about 20 and 4 air samples during cruising and descending sections respectively. The cruising altitude is about 6 km, where all the measurements represent free-tropospheric concentrations. It was well captured that the seasonal cycle of the observed CO<sub>2</sub> concentration shows a maximum during April-May and a minimum in September. However, detailed seasonal patterns are apparently different in vertical from the surface to 6 km altitude. Especially, the steep vertical gradients of CO<sub>2</sub> are prominent during winter and spring seasons. It was also found that high-concentration events of CO appeared in the mid free-troposphere during the spring season. These characteristic features strongly suggest a large impact of Asian continental outflow on the greenhouse gases distributions in the free-troposphere. By comparing three-dimensional simulation results with the aircraft measurements, the East Asian emissions and structures of the Asian continental outflow are examined.

キーワード: 温室効果ガス, 航空機観測, 自由対流圏

Keywords: greenhouse gases, aircraft observation, free-troposphere

## カラム CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O 濃度の緯度・時間変化 Latitude-time variations of atmospheric column-average dry air mole fractions of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O

齊藤 龍<sup>1\*</sup>, Patra Prabir<sup>1</sup>, 石島 健太郎<sup>1</sup>  
SAITO, Ryu<sup>1\*</sup>, PATRA, Prabir<sup>1</sup>, ISHIJIMA, Kentaro<sup>1</sup>

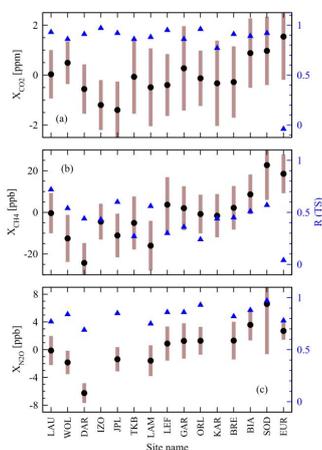
<sup>1</sup> 独立行政法人海洋研究開発機構

<sup>1</sup>JAMSTEC

We present a comparison of an atmospheric general circulation model (AGCM)-based chemistry-transport model (ACTM) simulation with total column measurements of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O from the Total Carbon Column Observing Network (TCCON). The model is able to capture observed trends, seasonal cycles and interhemispheric gradients at most sampled locations for all three species. The model-observation agreements are best for CO<sub>2</sub>, because the simulation uses fossil fuel inventories and an inverse model estimate of non-fossil fuel fluxes. The ACTM captures much of the observed seasonal variability in CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O total columns (~81% variance,  $R > 0.9$  between ACTM and TCCON for 19 out of 22 cases). These results suggest that the transport processes in troposphere and stratosphere are well represented in ACTM. Thus the poor correlation between simulated and observed CH<sub>4</sub> total columns, particularly at tropical and extratropical sites, have been attributed to the uncertainties in surface emissions and loss by hydroxyl radicals. While the upward-looking total column measurements of CO<sub>2</sub> contains surface flux signals at various spatial and temporal scales, the N<sub>2</sub>O measurements are strongly affected by the concentration variations in the upper troposphere and stratosphere.

キーワード: CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, 大気輸送モデル, TCCON

Keywords: CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, Atmospheric Transport Model, TCCON



## 波照間における放射性炭素同位体比観測

### Observations of atmospheric radiocarbon in carbon dioxide at Hateruma Island

寺尾 有希夫<sup>1\*</sup>, 向井 人史<sup>1</sup>, 遠嶋 康徳<sup>1</sup>, Maksyutov Shamil<sup>1</sup>

TERAO, Yukio<sup>1\*</sup>, MUKAI Hitoshi<sup>1</sup>, TOHJIMA, Yasunori<sup>1</sup>, MAKSYUTOV, Shamil<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 国立環境研究所 地球環境研究センター

<sup>1</sup>Center for Global Environmental Research, National Institute for Environmental Studies

We have been conducted monthly air samplings for measurements of atmospheric radiocarbon in carbon dioxide ( $^{14}\text{CO}_2$ ) at Hateruma Island (HAT, 24.05°N, 123.80°E, 47 m a.s.l.), Japan since 2004. We collected whole air samples using 2.5L glass flasks pressurized to 2.3 atm, and 5L air was used for radiocarbon analysis. The values of  $\Delta^{14}\text{C}$  were measured using Compact Accelerator Mass Spectrometry (CAMS, NEC 1.5SDH). Uncertainty in  $\Delta^{14}\text{C}$  measured by CAMS is less than 2 per mil, which is based on the number of  $^{14}\text{C}$  counts and the scatter of  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratios during measurements. The reproducibility of CAMS measurements is  $\pm 1.4$  per mil (standard deviation of  $\Delta^{14}\text{C}$  values in a reference air cylinder). The  $\Delta^{14}\text{C}$  values of background maritime air observed at HAT clearly show the seasonal cycle (minimum in March and October and maximum in August) with amplitude of 10 per mil. The simulation using atmospheric transport model (NIES TM) indicates that fossil fuel  $\text{CO}_2$  causes seasonal cycle of  $\Delta^{14}\text{C}$ .

In HAT we can measure polluted continental air from the East Asia in winter. To capture the high  $\text{CO}_2$  events of Asian outflow, we installed remote-controlled autosampling system at HAT in 2010. For example, between March 7 and 11, 2010, we observed two events of  $\text{CO}_2$  enhancement. The  $\Delta^{14}\text{C}$  values in the high  $\text{CO}_2$  samples were significantly lower than the background level. The  $\Delta^{14}\text{C}$  observations indicate that fossil fuel  $\text{CO}_2$  contributes 73-83% of  $\text{CO}_2$  enhancement in the first event and 47-72% in the second event. The simulation suggests that biospheric emissions cause the other part of  $\text{CO}_2$  enhances. The keeling plot of  $\Delta^{14}\text{C}$  shows the difference between two events clearly rather than that of  $\delta^{13}\text{C}$ , implying advantage of high precision  $\Delta^{14}\text{C}$  measurements for  $\text{CO}_2$  source appointment.

Keywords: carbon cycle, carbon isotope measurements, Accelerator Mass Spectrometry, Asian outflow, source appointment, atmospheric transport

## スバルバール諸島ニーオルスンおよび南極昭和基地における大気中酸素濃度から推定された陸上生物圏と海洋のCO<sub>2</sub>吸収の年々変動 Interannual variations of the oceanic and the land biospheric CO<sub>2</sub> uptake estimated based on atmospheric O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratio

石戸谷 重之<sup>1\*</sup>, 森本 真司<sup>2</sup>, 青木 周司<sup>3</sup>, 田口 彰一<sup>1</sup>, 後藤 大輔<sup>3</sup>, 中澤 高清<sup>3</sup>

ISHIDOYA, Shigeyuki<sup>1\*</sup>, MORIMOTO, Shinji<sup>2</sup>, AOKI, Shuji<sup>3</sup>, Shoichi Taguchi<sup>1</sup>, GOTO, Daisuke<sup>3</sup>, NAKAZAWA, Takakiyo<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 産業技術総合研究所, <sup>2</sup> 国立極地研究所, <sup>3</sup> 東北大学

<sup>1</sup> AIST, <sup>2</sup> National Institute of Polar Research, <sup>3</sup> Tohoku University

大気中 O<sub>2</sub> 濃度 ( O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ) と CO<sub>2</sub> 濃度の高精度同時観測から求められる大気ポテンシャル酸素 ( Atmospheric Potential Oxygen, APO = O<sub>2</sub> + 1.1 × CO<sub>2</sub> ) の観測は、陸上生物圏と海洋による CO<sub>2</sub> 吸収量を見積もるための有効な手法として用いられている。しかしながら、大気海洋間の O<sub>2</sub> フラックスの年々変動の影響のため、有為な見積りを行うためには約 10 年間の平均的な APO の経年変化量を用いることが必要であり ( Nevison et al., 2008 )、数年スケールでの CO<sub>2</sub> 収支の年々変動の見積もりには本手法を適用できない状況にある。

この問題点の改善のため、本研究では NOAA/NESDIS/NODC Ocean Climate Laboratory による海洋貯熱量データ ( 水平方向解像度 1 °、3ヶ月平均値 ) を用い、その時間変化に Keeling and Garcia (2002) による大気海洋間 O<sub>2</sub> flux/heat flux の係数をかけることで全球の大気海洋間 O<sub>2</sub> フラックスの分布を作成し、STAG 大気輸送モデルを用いて同フラックスに起因する APO の年々変動を計算した。計算された APO の年変化率の変動は、2001 年 1 月?2009 年 12 月に Svalbard 諸島 Ny-Alesund および南極昭和基地において観測された APO の年変化率の変動と同位相であり、その変動量もほぼ等しかった。このことから、APO の長期トレンドの年々変動が大気海洋間 O<sub>2</sub> フラックスの変動に起因し、その影響は本研究で用いた手法によって評価することが可能であることが示唆される。

観測された APO の年変化率と、その値から本研究の手法で評価した大気海洋間 O<sub>2</sub> フラックスの変動による影響を差し引いた APO の年変化率とを用いた場合に見積もられた海洋による CO<sub>2</sub> 吸収量の年々変動量は、それぞれ ± 1.0 および ± 0.6 GtC yr<sup>-1</sup> であった。後者の変動量は、大気輸送モデルによる inversion 法による見積りや ( Patra et al., 2005 )、海洋生物地球化学モデルによる見積り ( Mckinley et al., 2004 ) における ± 0.5 GtC yr<sup>-1</sup> の年々変動量と整合的であった。また、大気海洋間 O<sub>2</sub> フラックスの変動を補正した APO による見積もりからは、2002?2003 年の El Nino event 前後の期間に陸上生物圏から大気へ CO<sub>2</sub> が放出されていたこと、および El Nino event 前後の期間は La Nina event 前後の期間に比べて海洋の CO<sub>2</sub> 吸収量がやや大きくなっていることが示唆された。2001?2009 年の平均的な海洋の CO<sub>2</sub> 吸収量は 2.9 ± 0.8 GtC yr<sup>-1</sup> と評価され、2002?2003 年の El Nino event 前後の期間を除いた 2004?2009 年の陸上生物圏の CO<sub>2</sub> 吸収量は 1.7 ± 0.9 GtC yr<sup>-1</sup> と評価された。

キーワード: 大気中酸素濃度, 大気ポテンシャル酸素 ( APO ), 人為起源 CO<sub>2</sub> 収支年々変動, 海洋貯熱量, 大気海洋間酸素フラックス

Keywords: Atmospheric O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratio, Atmospheric Potential Oxygen, Interannual variation of anthropogenic CO<sub>2</sub> budget, Ocean heat content, Air-sea O<sub>2</sub> flux

## 気球 CO2 ゾンデを用いた CO2 高度分布計測結果と航空機による計測結果との比較 Comparison of CO2 vertical profiles measured by balloon-borne instrument measurements with aircraft measurements

大内 麻衣<sup>1\*</sup>, 松見 豊<sup>1</sup>, 中山 智喜<sup>1</sup>, 町田 敏暢<sup>2</sup>, 松枝 秀和<sup>3</sup>, 澤 庸介<sup>3</sup>, 田中 智章<sup>4</sup>, 森野 勇<sup>2</sup>, 内野 修<sup>2</sup>  
OHUCHI, Mai<sup>1\*</sup>, MATSUMI, Yutaka<sup>1</sup>, NAKAYAMA, Tomoki<sup>1</sup>, MACHIDA, Toshinobu<sup>2</sup>, MATSUEDA, Hidekazu<sup>3</sup>, SAWA, Yousuke<sup>3</sup>, Tomoaki Tanaka<sup>4</sup>, Isamu Morino<sup>2</sup>, Osamu Uchino<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 名古屋大学太陽地球環境研究所, <sup>2</sup> 国立環境研究所, <sup>3</sup> 気象研究所地球化学研究部, <sup>4</sup> 宇宙航空開発機構  
<sup>1</sup>Nagoya University Solar-Terrestrial Environment Laboratory, <sup>2</sup>National Institute for Environmental Studies, <sup>3</sup>Geochemical Research Department, Meteorological Research Institute, <sup>4</sup>Japan Aerospace Exploration Agency

産業革命以後、人間活動が活発化し、大量の石炭・石油・天然ガスを消費するようになった結果、CO<sub>2</sub>の大気中濃度は急激に増加している。CO<sub>2</sub>は温室効果ガスであるため、その増加は地球温暖化に大きな影響をもたらすと考えられており、正確な計測が非常に重要である。しかし、CO<sub>2</sub>観測サイトは限られており、また、現在行われている観測はCO<sub>2</sub>の水平分布のデータが主であり、鉛直分布の観測データは非常に少ないという状況である。

そこで、我々はCO<sub>2</sub>高度分布の計測ができる小型気球搭載型二酸化炭素濃度計測装置(気球CO<sub>2</sub>ゾンデ)を開発している。本装置は、既存の観測方法にはない天候や場所に制限されないというメリットを有しており、将来的にはゾンデのように世界中に普及させ、CO<sub>2</sub>観測を通じて気候変動予測の高精度化に貢献したいと考えている。

本発表では、開発した気球CO<sub>2</sub>ゾンデを用いた放球実験で得られた計測データの精度を確認するため、気球試験とほぼ同じ時期と近い航路で行われた航空機データとの比較・検討する。

比較に用いた航空機データは、1つは日本航空(JAL)の定期航空機を利用した大気観測 CONTRAIL プロジェクトで得られたCO<sub>2</sub>データであり、もう1つは、温室効果ガス観測技術衛星(GOSAT)の検証のためにJAXAおよび国立環境研究所(NIES)が行ったチャーター航空機によるCO<sub>2</sub>の観測データである。

比較検討した気球試験の一つは、2011年1月7日に気球CO<sub>2</sub>ゾンデを用いて、首都圏の群馬県伊勢崎市、千葉県市原市、千葉県長生郡白子町の3ヶ所で13時-14時に行ったものである。この気球試験は、首都圏から排出されるCO<sub>2</sub>の状況を、それぞれ風上、排出源付近、および風下でCO<sub>2</sub>濃度の鉛直分布を測定することにより解析する目的で行われた。この気球試験に比較検討する航空機によるCO<sub>2</sub>計測のデータとして、成田および羽田発着のCONTRAILのデータのうち、近い時刻に気球と近い航路を通った12便のデータを用いた。

もうひとつの気球試験は、JAXA/NIESの飛行機計測キャンペーンに同期して2011年1月31日と2月3日につくば市に近い守谷市で放球した2つの気球計測である。観測飛行機は、気球とほぼ同時刻に熊谷上空で高度7kmから3kmまでスパイラル飛行をして、つくば上空で2kmから0.5kmまでスパイラル飛行してCO<sub>2</sub>濃度を計測している。さらに、この気球試験についても、CONTRAILのデータのうち、近い時刻に気球と近い航路を通った8便のデータとも比較した。

全体として気球データと飛行機観測データの非常に良い一致が見られている。一部、1-3ppm程度のずれがある場合もあり、それらについて詳しく検討している。

キーワード: CO<sub>2</sub>, ゾンデ, 航空機

Keywords: carbon dioxide, balloon-borne measurement, aircraft