

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^{1*}, 池田圭輔¹, 高見 昭憲², 村野健太郎³, 坂東 博⁴

HATAKEYAMA, Shiro^{1*}, IKEDA, Keisuke¹, TAKAMI, Akinori², MURANO, Kentaro³, BANDOW, Hiroshi⁴

¹ 東京農工大学, ² 国立環境研究所, ³ 法政大学, ⁴ 大阪府立大学

¹Tokyo University of Agriculture and Technology, ²National Institute for Environmental Studies, ³Hosei University, ⁴Osaka 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_x(NO_y)、SO₂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SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺のイオン成分とSO₂、オゾンについて解析を行った。

SO₄²⁻とNH₄⁺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(NH₄)₂SO₄やNH₄HSO₄の形で存在していることが分かる。SO₄²⁻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SO₂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NO₃⁻は97年12月までは最高値でも1.5 μg/m³を超えずに推移していたが、99年以降は最大値が7 μg/m³(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。NO₃⁻の前駆体であるNO_x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。NO₃⁻/SO₄²⁻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<O₃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<O₃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_x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^{1*}, 高見 昭憲¹, 伊礼 聡¹, 佐藤 圭¹, 下野 彰夫², 疋田 利秀², 原 圭一郎³, 林 政彦³, 兼保 直樹⁴, 畠山 史郎⁵
MIYOSHI, Takao^{1*}, TAKAMI, Akinori¹, IREI, SATOSHI¹, SATO, Kei¹, SHIMONO, Akio², HIKIDA, Toshihide², HARA, Keiichiro³, HAYASHI, Masahiko³, KANEYASU, Naoki⁴, HATAKEYAMA, Shiro⁵

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

¹NIES, ²SLS, ³Fukuoka U, ⁴AIST, ⁵TUAT

[目的]

東アジア地域では急激な経済発展に伴い、NO_x 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 (SO₄)、ナイトレイト (NO₃)、アンモニウム (NH₄)、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 SO₄、NO₃、NH₄、Org であり、SO₄ が多い期間と Org、NO₃ 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、SO₄ 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、NO₃、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。

SO₄ 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、NO₃、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、SO₄ とともに NO₃、Org も二峰分布を示したのが特徴である。NO₃ 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、SO₄ 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^{1*}, 新田裕史¹
UEDA, Kayo^{1*}, NITTA Hiroshi¹

¹ 国立環境研究所

¹ 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_{2.5})濃度との関連性が認められた。すなわち、PM_{2.5}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^{1*}

TAKEMURA, Toshihiko^{1*}

¹九州大学応用力学研究所

¹RIAM, 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 W m^{-2} 、第1種間接効果が -0.3 から -1.8 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.

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^{1*}, KOK, Jasper F.², FENG, Yan³, PENNER, Joyce E.⁴
ITO, Akinori^{1*}, KOK, Jasper F.², FENG, Yan³, PENNER, Joyce E.⁴

¹ 海洋研究開発機構, ² コーネル大学, ³ アルゴンヌ国立研究所, ⁴ ミシガン大学
¹JAMSTEC, ²Cornell University, ³Argonne National Laboratories, ⁴University 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^{1*}, 小池 真¹, 近藤 豊¹, 茂木 信宏¹

MATSUI, Hitoshi^{1*}, KOIKE Makoto¹, KONDO Yutaka¹, MOTTEKI Nobuhiro¹

¹ 東京大学大学院理学系研究科

¹ 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_x濃度依存性 Optical properties of secondary organic aerosols from photooxidation of toluene: wavelength and NO_x dependence

中山 智喜^{1*}, 佐藤 圭², 松見 豊¹, 今村 隆史², 山崎 明宏³, 内山 明博³

NAKAYAMA, Tomoki^{1*}, SATO, Kei², MATSUMI, Yutaka¹, IMAMURA, Takashi², YAMAZAKI, Akihiro³, UCHIYAMA, Akihiro³

¹ 名古屋大学太陽地球環境研究所, ² 国立環境研究所, ³ 気象研究所

¹Solar-Terrestrial Environment Laboratory, Nagoya University, ²National Institute for Environmental Studies, ³Meteorological 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_x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_x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_x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分光法(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_x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_x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_x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_x濃度に依存することが、観測された光吸収の初期NO_x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^{1*}, 中山 智喜¹, 松見 豊¹, 山田 裕之², 戸野倉 賢一³, 猪俣 敏⁴

GUO, Xuesong^{1*}, NAKAYAMA, Tomoki¹, MATSUMI, Yutaka¹, Hiyroyuki Yamada², TONOKURA, Kenichi³, INOMATA, Satoshi⁴

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

¹Solar-Terrestrial Environment Laboratory, Nagoya University, ²National Traffic Safety and Environment Laboratory, ³The University of Tokyo, ⁴National 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^{1*}, アルフォンス シュワルツェンボック², ボリス ケネヘン², キャリン デュボット³, オリビエ ジョーダン², ギ フェブル², クリストフ ゴウベール², ジャンフランソワ ガイエ²
MATSUKI, Atsushi^{1*}, SCHWARZENBOECK Alfons², QUENNEHEN Boris², DEBOUDT Karine³, JOURDAN Olivier², FEBVRE Guy², GOURBEYRE Christophe², GAYET Jean-Francois²

¹ 金沢大学, ² 物理気象研究所, ³ 大気物理化学研究所

¹Kanazawa University, ²LaMP, ³LPCA

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^{1*}, 瀬戸口 義貴¹

MOCHIDA, Michihiro^{1*}, SETOGUCHI, Yoshitaka¹

¹ 名古屋大学大学院環境学研究科

¹ 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^{1*}, 川名華織¹, 小川修平¹, 中山智喜², 池田裕香², 澤田祐希², 松見豊², 持田陸宏¹

SETOGUCHI, Yoshitaka^{1*}, Kaori Kawana¹, Shuhei Ogawa¹, Tomoki Nakayama², Yuka Ikeda², Yuki Sawada², Yutaka Matsumi², Michihiro Mochida¹

¹ 名古屋大学大学院環境学研究科, ² 名古屋大学太陽地球環境研究所

¹Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, ²Solar-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^{1*}, 五十嵐 康人¹, ピーター ビュセック²
ADACHI, Kouji^{1*}, IGARASHI, Yasuhito¹, BUSECK, Peter R.²

¹ 気象研究所, ² アリゾナ州立大学

¹Meteorological Research Institute, ²Arizona 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^{1*}, 三浦 和彦¹UEDA, Sayako^{1*}, MIURA, Kazuhiko¹¹ 東京理科大学¹Tokyo 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3776m)から御殿場ルートを通り、御殿場新五合目(標高1440m)または麓の太郎坊(標高1300m)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 μ m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 μ m)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1700~3300m、1300~3300m、2000~2400mで見られた。7/28は、標高3720m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 μ m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^{-3} 、104~136 cm^{-3} と雲の上下で同程度であったが、8/3は雲の上で21 cm^{-3} 、下で120 cm^{-3} 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 μ m)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_2SO_4 や NaNO_3 の生成があげられる。雲上でのS/Na比(0.20)は、 Na_2SO_4 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_4 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 μ m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_2SO_4 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_2SO_4 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^{1*}, 平沢 尚彦², 山内 恭², 和田 誠², アンドレアス ハーバー³

HARA, Keiichiro^{1*}, HIRASAWA, Naohiko², YAMANOUCHI, Takashi², WADA Makoto², Andreas HERBER³

¹ 福岡大, ² 極地研, ³ アルフレッド・ウェゲナー研究所

¹Fukuoka Univ., ²NIPR, ³AWI

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) CaSO₄ 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^{1*}, 宮川 拓真¹, 武田 直希², 武居 正彦², 平山 紀友²

TAKEGAWA, Nobuyuki^{1*}, Takuma Miyakawa¹, Naoki Takeda², Masahiko Takei², Noritomo Hirayama²

¹ 東京大学先端科学技術研究センター, ² 富士電機株式会社

¹ RCAST, University of Tokyo, ² 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。米国エアロダイン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^{1*}, 金谷 有剛¹
TAKETANI, Fumikazu^{1*}, KANAYA, Yugo¹

¹ 海洋研究開発機構

¹JAMSTEC

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/m³) 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^{1*}, 杉本伸夫¹, 松井一郎¹, 清水厚¹

NISHIZAWA, Tomoaki^{1*}, Sugimoto Nobuo¹, Matsui Ichiro¹, Shimizu Atsushi¹

¹ 国立環境研究所

¹National 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^{1*}, Xiaole Pan¹, 入江 仁士¹, 竹谷 文一¹, 高島 久洋¹, Zifa Wang²

KANAYA, Yugo^{1*}, Xiaole Pan¹, IRIE, Hitoshi¹, TAKETANI, Fumikazu¹, TAKASHIMA, Hisahiro¹, Zifa Wang²

¹ 海洋研究開発機構地球環境変動領域, ² 中国科学院大気物理研究所

¹RIGC/JAMSTEC, ²IAP/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(O₁D), J(NO₂) 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(O₁D), J(NO₂) 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(O₁D), J(NO₂) 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(O₁D), J(NO₂) 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¹, 遠藤 晶哉¹, 鈴木 崇央¹, 北 和之^{1*}, 荻野 慎也², 米村 正一郎³, Boossarasiri Thana⁴

WANG, Ping¹, Masaya Endo¹, Takao Suzuki¹, KITA, Kazuyuki^{1*}, OGINO, Shin-Ya², Seiichirou Yonemura³, Boossarasiri Thana⁴

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

¹Faculty of Science, Ibaraki University, ²JAMSTEC, ³NIAES, ⁴Chulalongkorn 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月の乾季後半に集中し、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、乾季後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、O₃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 NO_X の光化学反応過程解析 Regional differences in the photochemical reaction paths of NO_X estimated from the D^{17}O tracer of nitrate

大山 拓也^{1*}, 角皆 潤¹, 小松 大祐¹, 中川 書子¹, 野口 泉², 山口 高志², 佐藤 啓市³, 大泉 毅³, 坪井 一寛⁴, 木戸 瑞佳⁵
OHYAMA, Takuya^{1*}, TSUNOGAI, Urumu¹, KOMATSU, Daisuke¹, NAKAGAWA, Fumiko¹, Izumi Noguchi², Takashi Yamaguchi², Keiichi Sato³, Tsuyoshi Ohizumi³, TSUBOI, Kazuhiro⁴, Mizuka Kido⁵

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

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

Anthropogenic activities emitted large quantities of NO_X to the atmosphere. NO_X are oxidized to nitrate via photochemical reactions with 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 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 O_3 within the photochemical paths. The photochemically produced nitrate via O_3 having large ^{17}O anomaly shows large D^{17}O value, whereas that via OH radical, by contrast, shows small D^{17}O value. Thus, we could clarify the major photochemical oxidation path of NO_X using D^{17}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 D^{17}O values of nitrate showed distinct seasonal variations. In summer, the reaction between NO_X and OH is the dominant photochemical oxidation path for the production of nitrate. In contrast, the reaction of NO_X with O_3 becomes relatively important in winter. In addition, we found that the annual average D^{17}O values at Sado-Seki and Kosugi were larger than that at Rishiri located at high latitude (Figure 1). Generally, as the contributions of O_3 increase with latitude, the annual average D^{17}O values become larger in higher latitude. The inverse latitudinal distributions of D^{17}O value can be explained by regional differences in the photochemical reaction paths of 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

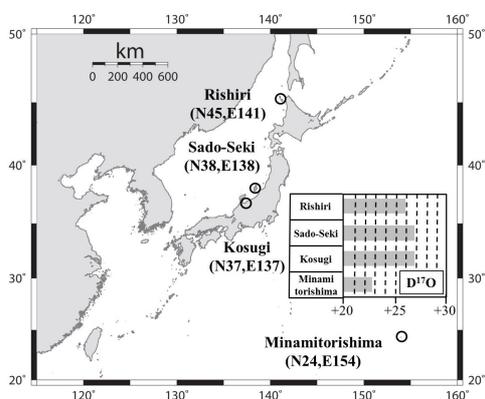


Figure 1 Sampling locations and annual average D^{17}O values

SMILES 観測による ClO + HO₂ → HOCl + O₂ の反応速度定数の導出 Estimation of the reaction rate constant of ClO + HO₂ to HOCl + O₂ by SMILES observation

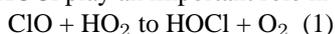
栗林 康太^{1*}, 佐川 英夫², 佐藤 知紘¹, 笠井 康子²

KURIBAYASHI, Kouta^{1*}, SAGAWA, Hideo², SATO, Tomohiro¹, KASAI, YASUKO²

¹ 東京工業大学, ² 情報通信研究機構

¹Tokyo institute of Technology, ²NICT

HOCl play an important role in the ozone chemistry to link the odd ClO_x and the odd HO_x 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 HO₂ 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 HO₂ 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 HO₂, 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^{1*}, 坪井 一寛¹, 松枝 秀和¹, 澤 庸介¹, 中村 雅道², 久保池 大輔², 齊藤 和幸², 大森 英裕², 岩坪 昇平², 西 秀紘², 花宮 義和², 辻 健太郎², 馬場 祐介², 町田 敏暢³

NIWA, Yosuke^{1*}, TSUBOI, Kazuhiro¹, MATSUEDA, Hidekazu¹, SAWA, Yousuke¹, Masamichi Nakamura², Daisuke Kuboike², Kazuyuki Saito², Hidehiro Ohmori², Shohei Iwatsubo², Hidehiro Nishi², Yoshikazu Hanamiya², Kentaro Tsuji², Yusuke Baba², MACHIDA, Toshinobu³

¹ 気象研究所, ² 気象庁, ³ 国立環境研究所

¹Meteorological Research Institute, ²Japan Meteorological Agency, ³National 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 (CO₂), carbon monoxide (CO), methane (CH₄), and nitrous oxide (N₂O) 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂、CH₄、N₂O 濃度の緯度・時間変化 Latitude-time variations of atmospheric column-average dry air mole fractions of CO₂, CH₄ and N₂O

齊藤 龍^{1*}, Patra Prabir¹, 石島 健太郎¹
SAITO, Ryu^{1*}, PATRA, Prabir¹, ISHIJIMA, Kentaro¹

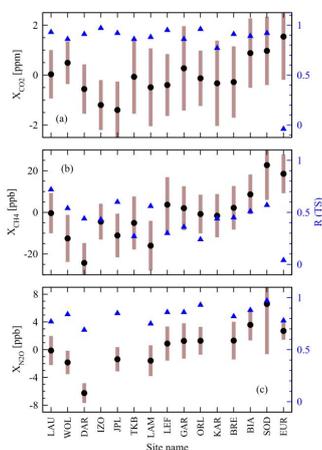
¹ 独立行政法人海洋研究開発機構

¹JAMSTEC

We present a comparison of an atmospheric general circulation model (AGCM)-based chemistry-transport model (ACTM) simulation with total column measurements of CO₂, CH₄ and N₂O 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 CO₂, 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 CO₂ and N₂O 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 CH₄ 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 CO₂ contains surface flux signals at various spatial and temporal scales, the N₂O measurements are strongly affected by the concentration variations in the upper troposphere and stratosphere.

キーワード: CO₂, CH₄, N₂O, 大気輸送モデル, TCCON

Keywords: CO₂, CH₄, N₂O, 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^{1*}, 向井 人史¹, 遠嶋 康徳¹, Maksyutov Shamil¹
TERAO, Yukio^{1*}, MUKAI Hitoshi¹, TOHJIMA, Yasunori¹, MAKSYUTOV, Shamil¹

¹ 国立環境研究所 地球環境研究センター

¹Center 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}C counts and the scatter of $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios during measurements. The reproducibility of CAMS measurements is ± 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 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 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 CO_2 enhancement. The $\Delta^{14}\text{C}$ values in the high CO_2 samples were significantly lower than the background level. The $\Delta^{14}\text{C}$ observations indicate that fossil fuel CO_2 contributes 73-83% of 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 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 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CO₂吸収の年々変動 Interannual variations of the oceanic and the land biospheric CO₂ uptake estimated based on atmospheric O₂/N₂ ratio

石戸谷 重之^{1*}, 森本 真司², 青木 周司³, 田口 彰一¹, 後藤 大輔³, 中澤 高清³

ISHIDOYA, Shigeyuki^{1*}, MORIMOTO, Shinji², AOKI, Shuji³, Shoichi Taguchi¹, GOTO, Daisuke³, NAKAZAWA, Takakiyo³

¹産業技術総合研究所, ²国立極地研究所, ³東北大学

¹AIST, ²National Institute of Polar Research, ³Tohoku University

大気中 O₂ 濃度 (O₂/N₂) と CO₂ 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 = O₂ + 1.1 x CO₂) の観測は、陸上生物圏と海洋による CO₂ 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 O₂ 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 CO₂ 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 O₂ flux/heat flux の係数をかけることで全球の大気海洋間 O₂ 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 O₂ 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 O₂ 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 CO₂ 吸収量の年々変動量は、それぞれ ± 1.0 および ± 0.6 GtC yr⁻¹ 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⁻¹ の年々変動量と整合的であった。また、大気海洋間 O₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 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 CO₂ 吸収量は 2.9 ± 0.8 GtC yr⁻¹ 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 CO₂ 吸収量は 1.7 ± 0.9 GtC yr⁻¹ 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 CO₂ 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 O₂/N₂ ratio, Atmospheric Potential Oxygen, Interannual variation of anthropogenic CO₂ budget, Ocean heat content, Air-sea O₂ 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^{1*}, 松見 豊¹, 中山 智喜¹, 町田 敏暢², 松枝 秀和³, 澤 庸介³, 田中 智章⁴, 森野 勇², 内野 修²
OHUCHI, Mai^{1*}, MATSUMI, Yutaka¹, NAKAYAMA, Tomoki¹, MACHIDA, Toshinobu², MATSUEDA, Hidekazu³, SAWA, Yousuke³, Tomoaki Tanaka⁴, Isamu Morino², Osamu Uchino²

¹ 名古屋大学太陽地球環境研究所, ² 国立環境研究所, ³ 気象研究所地球化学研究部, ⁴ 宇宙航空開発機構

¹Nagoya University Solar-Terrestrial Environment Laboratory, ²National Institute for Environmental Studies, ³Geochemical Research Department, Meteorological Research Institute, ⁴Japan 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、CO₂の大気中濃度は急激に増加している。CO₂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、CO₂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CO₂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CO₂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CO₂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、CO₂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CO₂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CO₂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CO₂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CO₂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CO₂の状況を、それぞれ風上、排出源付近、および風下でCO₂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CO₂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CO₂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: CO₂, ゾンデ, 航空機

Keywords: carbon dioxide, balloon-borne measurement, aircraft

FTIR を用いて観測された陸別における 1995-2009 年の HC 1 および HF の変動 Evolution of HCl and HF above Rikubetsu observed with FTIR between 1995 and 2009

長浜 芳寛^{1*}, 中島 英彰¹, 長濱 智生²
NAGAHAMA, Yoshihiro^{1*}, Hideaki Nakajima¹, Tomoo Nagahama²

¹ 独立行政法人・国立環境研究所, ² 名古屋大学・太陽地球環境研究所
¹National Inst. for Environ. Studies, ²STE Lab., Nagoya University

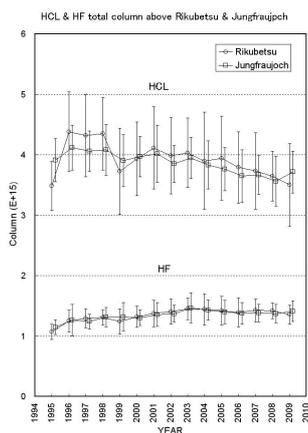
北半球中緯度に位置する、北海道の陸別 (43.5 °N, 143.8 °E, 370m a.s.l) に設置されているフーリエ変換型赤外分光計 (FTIR : Fourier Transform Infra-Red spectrometer) を用いて、太陽赤外スペクトルが 1995 年以降取得されている。FTIR は、太陽赤外スペクトルから、O₃ と、その関連気体 (HCl, HNO₃, HF など) といった、複数の気体の観測を同時に行うことが出来る。HC 1 はオゾン破壊物質 Cl 原子のリザーバーであり、HF は Cl 原子を含むフロン類に含まれる F 原子のリザーバーである。モントリオール議定書に基づくフロン類の規制により、オゾンの減少は止まりつつある、あるいは増加に転じているのではという報告もあるが、HC 1 および HF の変動を観測することは、今後のオゾンの変動を予測する上で重要である。また、フロンなどの物質の排出状況を把握することができる。本報告では、HCl および HF のカラム全量の変動の解析結果について報告する。

FTIR はドイツ Bruker 社製 IFS-120M を使用し、カラム全量導出のためのスペクトル解析には、NIWA と NCAR, Wollongong 大学によって開発された SFIT2 プログラムを用いた。解析したデータ期間は、1995 年 5 月から 2009 年 12 月である。

解析結果の評価のため、陸別と同様、北半球中緯度にあり、FTIR による長期観測を行っている Jungfraujoch (46.5 °N, 8.0 °E, 3580m a.s.l) のデータとの比較も行う。

年平均の変動を図に示す。HCl は 1996 年頃をピークに減少しつつある。1999 年に一時的に大きな減少が見られるが、理由は分かっていない。HF は、増加傾向にあるが、2003, 2004 年をピークにその後は減少が見られる。

キーワード: 中層大気, 大気微量成分, FTIR, 中緯度
Keywords: stratosphere, trace gases, FTIR, midlatitude



POAM II/III と ILAS で観測された 1994-2000 年の冬期北極成層圏におけるオゾン破壊速度と PSC 発生頻度の関係 Ozone loss rates and PSC occurrence in the Arctic winter stratosphere during 1994-2000 observed by POAM II/III and ILAS

寺尾 有希夫^{1*}, 杉田 考史¹, 笹野 泰弘¹
TERAO, Yukio^{1*}, SUGITA, Takafumi¹, SASANO, Yasuhiro¹

¹ 国立環境研究所 地球環境研究センター

¹ Center for Global Environmental Research, National Institute for Environmental Studies

Quantitative chemical ozone loss rates at the 475 K isentropic surface inside the Arctic polar vortex are evaluated for six winters (January through March) using a satellite-based Match technique. Satellite observational data are taken from the Polar Ozone and Aerosol Measurement (POAM) II for 1994-1996, the Improved Limb Atmospheric Spectrometer (ILAS) for 1997, and the POAM III for 1999-2000. The largest ozone loss rates occurred in January 1995 (50 ppbv/day), February 1996 (40-50 ppbv/day), February 1997 (40 ppbv/day), January 2000 (60 ppbv/day), and early March 2000 (40 ppbv/day). Large derived ozone loss rates were typically associated with air masses that experienced low temperatures (187-195 K) within the previous 10 days. The ozone loss rates clearly increase with decreasing the minimum temperature. The particularly large ozone losses of 9+/-3 ppbv/sunlit-hour in February 1996 and January 2000 were associated with very low minimum temperatures of 187-189 K, simultaneously with high PSC probabilities.

We have quantified the probability of polar stratospheric cloud (PSC) existence at the 475 K level using aerosol extinction coefficient (AEC) data from POAM II/III and ILAS. The results show that patterns of high PSC probabilities are very similar to those of high ozone loss rates. The highest positive correlations between monthly PSC probabilities and ozone loss rates per sunlit hour occurred in February ($r^2=0.88$) and January ($r^2=0.64$). No correlation is found for March; however, this lack of correlation is solely due to small ozone loss rates in 1996. A correlation is found for March when considering only 1995, 1997, and 2000 ($r^2=0.91$). This relationship demonstrates that interannual variability (IAV) in the magnitude of ozone losses is tied to IAV in PSC probabilities. The regression coefficient between the PSC probabilities and ozone loss rates per sunlit hour was almost constant throughout JFM, however, for ozone loss rates per day, the seasonal increase from January to February/March in the regression coefficient was found due to more sunlight in late winter to spring. Regression analysis for the full JFM season indicates that, on average, an absolute increase of 10% in the PSC probability contributes an additional ozone loss of approximately 25+/-6 ppbv/day or 3.2+/-0.7 ppbv/sunlit-hour. Relationships between average Arctic winter ozone loss rates and various PSC- and temperature-related indices are investigated, including the area of polar vortex that is colder than the threshold temperature for PSC existence (APSC; e.g., Rex et al., 2004), the PSC formation potential (PFP), and the potential for activation of chlorine (PACl) (Tilmes et al., 2008). Of these three, PACl provides the best proxy representation of interannual variability in Arctic ozone loss at the 475 K level.

We used HALOE H₂O and POAM/ILAS AEC to calculate the IAV in the threshold temperature for activation of chlorine (TACl; Drdla and Mueller, 2010). TACl decreased from 194.6+/-0.6 K during the winter of 1994 to 193.3+/-0.8 K during the winter of 2000. This decrease is associated with reductions in background sulfate aerosols. The decrease is interrupted in 1997 and 1998, when weak diabatic descent inside the vortex led to higher SAD, which in turn led to higher TACl. The low value of TACl in 1996 (193.6+/-0.9 K) caused the decrease in PACl, which significantly contributed to the higher correlation between ozone loss and PACl rather than PFP. Our observational evidence shows the high correlation between Arctic ozone loss and TACl/PACl, as well as Tilmes et al. (2008). The injection of sulfate aerosols into the stratosphere either by huge volcanic eruptions or by "geoengineering" schemes to counteract global warming would lead to increases in TACl, probably resulting in enhanced ozone loss in the Arctic winter stratosphere.

Keywords: stratospheric photochemistry, polar stratospheric cloud, satellite measurement, polar vortex, stratospheric temperature

静止軌道およびISSによる対流圏NO₂観測における地表面BRDFの影響 The effect of the surface BRDF on the measurement of tropospheric NO₂ from a geostationary orbit and ISS

野口 克行^{1*}, アンドレアス・リヒター², ジョン・パローズ², 入江 仁士³, 北 和之⁴
NOGUCHI, Katsuyuki^{1*}, Andreas Richter², John P. Burrows², IRIE, Hitoshi³, KITA, Kazuyuki⁴

¹ 奈良女子大学, ² ブレーメン大学, ³ 海洋研究開発機構, ⁴ 茨城大学

¹Nara Women's University, ²University of Bremen, ³JAMSTEC, ⁴Ibaraki University

BRDF (Bidirectional Reflectance Distribution Function) is the dependency of the surface reflectance on incident and output directions. Zhou et al. [2010] showed that the surface BRDF affects the retrieval of the tropospheric NO₂ column density with sun-synchronous low Earth orbit (LEO) satellites, as line-of-sight angles largely change in the sun-synchronous LEO measurements. In the present study, we have estimated the influence of BRDF on the tropospheric NO₂ DOAS retrieval supposing the observations of air pollution over Tokyo from a geostationary orbit (GEO) and ISS. In the analysis, we used the results of actual surface measurements: the MODIS BRDF product released by NASA. The result showed that the use of the assumption of Lambertian surface instead of BRDF would cause up to a 30% difference in the reflectance value. We also show the influence of such a difference on the tropospheric NO₂ column density measurements.

キーワード: 静止衛星, 国際宇宙ステーション, 対流圏化学, 二酸化窒素, 双方向反射率分布関数
Keywords: Geostationary orbit, ISS, tropospheric chemistry, NO₂, BRDF

共通の基準による SCIAMACHY, OMI, GOME-2 の対流圏 NO₂ データのバイアス評価

First quantitative bias estimates for tropospheric NO₂ columns retrieved from SCIAMACHY, OMI, and GOME-2 using a common

入江 仁士^{1*}, Folkert Boersma², 金谷 有剛¹, 高島 久洋¹, Xiaole Pan¹, Zifa Wang³

IRIE, Hitoshi^{1*}, Folkert Boersma², KANAYA, Yugo¹, TAKASHIMA, Hisahiro¹, Xiaole Pan¹, Zifa Wang³

¹ 海洋研究開発機構, ²KNMI, ³LAPC/IAP/CAS

¹JAMSTEC, ²KNMI, ³LAPC/IAP/CAS

For the intercomparison of three different satellite sensors (SCIAMACHY, OMI, and GOME-2) currently observing global distributions of nitrogen dioxide (NO₂) vertical column densities (VCDs) in the troposphere, we use a common standard to quantify the biases for the respective data sets. As the standard, a regression analysis using a single set of collocated Multi-Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy (MAX-DOAS) observations at several sites in Japan and China in 2006-2010 is adopted. Examination of various coincidence criteria suggests that the slope of the regression line is biased when the distance between the MAX-DOAS and satellite observation points exceeds the satellite measurement pixel size. Using strict coincidence criteria we estimate biases in SCIAMACHY, OMI, and GOME-2 data (TM4NO2A and DOMINO version 1 products, with cloud fractions smaller than 10%) to be -19%, +6%, and +20%, respectively, compared to the MAX-DOAS data. The recently released new satellite products, version 2, show better agreement, with biases of -5%, -4%, and +9%, respectively. The estimates will enable analyses combining these satellite data for air quality studies that are more systematic and quantitative than possible previously.

キーワード: NO₂, 衛星データ検証, MAX-DOAS

Keywords: NO₂, satellite data validation, MAX-DOAS

係留気球を用いて接地層における微量成分の鉛直分布特性をトレースする試み An attempt to profile the vertical distributions of trace gases and aerosol particles in the surface layer

高橋 けんし^{1*}, 矢吹 正教¹, 宮脇 力¹, 松田 真¹, 津田 敏隆¹, 中山 智喜², 青木 一真³, 林 泰一⁴, 塩原 匡貴⁵
TAKAHASHI, Kenshi^{1*}, YABUKI, Masanori¹, Chikara Miyawaki¹, Makoto Matsuda¹, TSUDA, Toshitaka¹, NAKAYAMA, Tomoki², Kazuma Aoki³, Taiichi Hayashi⁴, Masataka Shiobara⁵

¹ 京都大学生存圏研究所, ² 名古屋大学太陽地球環境研究所, ³ 富山大学大学院理工学研究部, ⁴ 京都大学防災研究所, ⁵ 国立極地研究所

¹RISH, Kyoto University, ²STEL, Nagoya University, ³Dept. Earth Science, Toyama University, ⁴DPRI, Kyoto University, ⁵NIPR

人為起源および自然起源で放出された微量物質（ガス状および粒子状）は化学的変質を受けつつ、より空間的に広範な領域へと拡散・輸送される。とりわけ、大気下層の微量物質の分布・変動特性は、人体の健康や植物にも影響を及ぼしうるため、人間生活圏と森林圏を直接取り巻く大気の化学的性状を理解することは重要な課題である。従来、大気化学成分の変動の研究は、地上定点観測や航空機をプラットフォームとして用いた観測がほとんどであった。しかしながら、一次放出物の化学的変質および拡散・輸送の初期段階に着目すると、そのプロセスは地表面近傍の気象要素の特性に強く依存する。そのため、地上のみの面的な観測のみからでは、大気下層における微量物質の動態を精密に把握することには自ずと限界がある。他方、航空機をチャーターした観測実験では、航空法に基づく最低安全飛行高度による制約のため、接地境界層を含んだ高度領域での観測は容易ではない。また、コストの観点からも、頻繁な航空機実験は困難である。我々は、接地境界層を含む対流圏最下層部における微量物質の分布・変動特性をより精緻に理解することを目指して、新しい研究手法の創出を目指している。本研究では、従来は微気象観測等に用いられてきた係留気球をプラットフォームとして利活用し、地表面から地上100mにおける化学成分の分布・変動特性を連続観測することを試みた。特に、ドップラーソナーやライダーなどのリモートセンシング機器を用いることで、時々刻々とダイナミックに変動する気象要素を高い時間分解能で追尾しつつ、化学成分の変動特性に絡めた考察をすることを目指した。観測は、滋賀県甲賀市にある京都大学生存圏研究所 MU レーダー観測所（34.9°N, 136.1°E）において、2011年9月に実施した。構築したシステムの詳細や、観測データとその解析結果は講演で紹介する。また、我々の手法の長所・短所についても議論する。

キーワード: エアロゾル, 微量気体, 接地層, 係留気球, 鉛直分布

Keywords: aerosol, trace gases, surface layer, tethered balloon, vertical distributions

夏季名古屋におけるエアロゾル密度分布測定：化学成分との関係

Measurements of particle effective density distributions during summer in Nagoya: Relationship with chemical composition

澤田 祐希^{1*}, 中山 智喜¹, 瀬戸口 義貴², 池田 裕香¹, 川名 華織², 持田 陸宏², 松見 豊¹

SAWADA, Yuki^{1*}, NAKAYAMA, Tomoki¹, SETOGUCHI, Yoshitaka², IKEDA, Yuka¹, KAWANA, Kaori², MOCHIDA, Michihiro², MATSUMI, Yutaka¹

¹ 名古屋大学太陽地球環境研究所, ² 名古屋大学大学院環境学研究科

¹Solar-Terrestrial Environment Laboratory, Nagoya University, ²Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University

大気エアロゾルは、太陽光を吸収・散乱し、放射収支を変化させたり、また雲凝結核として働き、雲生成に寄与したりするなど、地球の大気環境へ影響を及ぼしている。エアロゾルの影響を評価するためには、エアロゾルの量(重量や体積)や物理化学的性質(光学特性や吸湿特性、混合状態など)を理解することが重要となる。エアロゾルの密度は、重量と体積を結び付ける重要な物理量である。しかし、大気エアロゾルには、様々な成分が内部・外部混合して存在し、その密度が複雑に変化するため、大気エアロゾルの密度分布については、未解明な点が多い。本研究では、大気エアロゾルの密度分布のその場計測を実施し、化学特性と比較した。また、外部混合粒子はそれぞれ異なる密度を有すると考えられるため、得られた密度分布から粒子の外部混合状態について考察した。

観測は、2011年8月16-26日に名古屋大学東山キャンパスにおいて行った。観測では、外気を拡散ドライヤとPM1サイクロンに通した後、ヒーターに導入し、温度を30分毎に、25, 100, 300Cに変化させて測定を行った。まず、静電分級器(DMA)で電気移動度直径100nmもしくは200nmの粒子を選別した後、エアロゾル質量分級装置(APM)で特定の質量の粒子を取り出し、凝縮性粒子計数器(CPC)で計数した。APMの印可電圧を掃引しつつ、粒子数を計数することにより質量分布を測定した。得られた質量分布を電気移動度径から求めた体積で割ることで有効密度分布を得た。

得られたAPMスペクトルデータをフィッティングし、ピーク電圧から各ピークの有効密度を求めた。また、各ピークの面積から、各有効密度を有する粒子の存在量(相対値)を見積もった。その結果、2種類の異なる有効密度を有する粒子が存在し、直径100nmの粒子では、それぞれ、0.7-0.9 g/cm³(ピーク1)と1.2-1.6 g/cm³(ピーク2)の有効密度を有することが分かった。ピーク2の粒子の割合は300Cに加熱すると1/10程度に減少した。このことから、小さな有効密度を有する非球形のブラックカーボン(BC)粒子と、球形の揮発性粒子(有機物や無機塩)が外部混合して存在していることが示唆された。発表では、有効密度や外部混合状態の時間変化や、同時に観測したエアロゾル化学成分との比較結果についても報告する。

キーワード: エアロゾル密度分布, 実大気観測, エアロゾル化学成分, 混合状態

Keywords: Aerosol density distributions, Ambient measurements, Aerosol chemical compositions, Mixing states

名古屋におけるエアロゾル光吸収特性の観測：レンズ効果および有機エアロゾルの寄与

Measurements of optical properties of aerosols in Nagoya: Contributions of lensing effect and brown carbon

池田 裕香^{1*}, 中山 智喜¹, 瀬戸口 義貴², 澤田 祐希¹, 川名 華織², 持田 陸宏², 松見 豊¹

IKEDA, Yuka^{1*}, NAKAYAMA, Tomoki¹, SETOGUCHI, Yoshitaka², SAWADA, Yuki¹, KAWANA, Kaori², MOCHIDA, Michihiro², MATSUMI, Yutaka¹

¹ 名古屋大学太陽地球環境研究所, ² 名古屋大学大学院環境学研究所

¹Solar-Terrestrial Environment Laboratory, Nagoya University, ²Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University

大気エアロゾルは、太陽放射を散乱・吸収するため地球大気放射収支に影響を与えている。代表的な光吸収性エアロゾルであるブラックカーボン (BC) は大気中で、硫酸塩や有機物に被覆されると、被覆成分がレンズの働き、光吸収量が増加 (レンズ効果) すると考えられている。また、短波長領域に光吸収性を持つ有機エアロゾル (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も指摘されている。しかしながら、従来のフィルター光吸収法では、フィルター繊維上での変質や多重散乱の影響により BC の被覆やブラウンカーボンの光吸収への寄与を推定するのは困難であった。そこで、本研究ではエアロゾルが浮遊した状態で吸収係数を直接計測できる三波長光音響分光装置 (PASS-3) を用いてエアロゾル吸収係数の波長依存性を測定し、BC の被覆やブラウンカーボンによる光吸収への寄与の推定を試みた。また、同時に測定したエアロゾル化学特性との比較も行った。

観測は、2011年8月16-26日に名古屋大学東山キャンパスにおいて行った。観測では、外気を拡散ドライヤとPM1サイクロンに通した後、ヒーターに導入し、温度を30分毎に、25, 100, 300Cに変化させて測定を行った。PASS-3装置を用いて、405および781nmにおける、吸収および散乱係数を測定した。また、飛行時間型エアロゾル質量分析計 (ToF-AMS) により化学成分、EC/OC計 (熱分離光学補正法) により元素状炭素 (EC) および有機性炭素 (OC) の測定を行った。さらに、エアロゾルの粒径分布や密度分布、吸湿特性、および気相成分 (CO, CO₂, NO, NO₂, O₃) の同時観測を行った。

得られた吸収係数の波長依存性およびインレット温度による違いから、レンズ効果による光吸収の増加量およびOCによる光吸収の寄与を見積もった。粒子を300Cに加熱すると、BC粒子を被覆しているOCや無機塩 (硫酸塩や硝酸塩) 成分の大部分は揮発すると考えられるため、781nmではOCによる光吸収はないと仮定すると、室温条件下と300C加熱時の吸収係数 (781nm) の比から、レンズ効果による光吸収の増加率を見積もることができる。その結果、レンズ効果により光吸収量が、25-30%程度増加することが分かった。また、レンズ効果による光吸収の増加率は波長により変化しないと仮定し、405nmにおける全光吸収に対するOCの光吸収の寄与を見積もったところ、少なくとも夏季においては、300Cで揮発するOCの光吸収の寄与は5%以下と小さいことが分かった。発表では、これらの光学特性と化学成分との比較結果についても報告する予定である。

キーワード: エアロゾル光学特性, 実大気観測, レンズ効果, ブラウンカーボン, 光音響分光法

Keywords: Aerosol optical properties, Ambient measurement, Lensing effect, Brown carbon, Photoacoustic spectroscopy

夏季の名古屋において観測されたエアロゾル粒子の吸湿性と低吸湿性エアロゾル粒子のCCN活性

Hygroscopicity of aerosol particles and CCN activity of less hygroscopic aerosol particles observed in Nagoya in summer

小川 修平^{1*}, 瀬戸口 義貴¹, 川名 華織¹, 中山 智喜², 池田 裕香², 澤田 祐希², 松見 豊², 持田 陸宏¹

OGAWA, Shuhei^{1*}, Yoshitaka Setoguchi¹, Kaori Kawana¹, Tomoki Nakayama², Yuka Ikeda², Yuki Sawada², Yutaka Matsumi², Michihiro Mochida¹

¹名古屋大学大学院環境学研究科, ²名古屋大学太陽地球環境研究所

¹Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, ²Solar-Terrestrial Environment Laboratory, Nagoya University

Hygroscopic property of atmospheric aerosol particles closely relates to the cloud condensation nuclei (CCN) activity. Thus, a detailed understanding of this property is important for the assessment of the effect of aerosols on climate. In the urban atmosphere, aerosol particles could be externally mixed in view of hygroscopicity by the emissions of hydrophobic particles (primary organics and black carbon) and the inflow and in-situ formation of hydrophilic particles. The hygroscopicity of aerosol particles and the mixing state may change by the condensation of secondary components on both hydrophobic and hydrophilic particles, especially in summer. Mochida et al., (2008) measured the hygroscopic growth factor (HGF) of aerosol particles and examined the correlation between the mass concentrations of chemical species and the particle number concentrations in specific HGF ranges in Tokyo. They reported that the particle hygroscopicity changed rapidly by the secondary formation of organics. In this study, we also analyzed the correlations between the number concentrations of aerosol particles in specific HGF ranges and the mass concentrations of chemical species. In addition, we analyzed the fraction of CCN for less hygroscopic particles and assessed the diurnal variations.

Atmospheric aerosol measurements were performed in August 2011 in Higashiyama campus, Nagoya University, and the data in the period from 16 to 25 August were used for the analysis. The sampled aerosol was classified according to the differences in particle HGF at 85% relative humidity, using the hygroscopicity tandem differential mobility analyzer (HTDMA). The CCN fraction of the aerosol particles selected using the HTDMA were measured in combination with a cloud condensation nuclei counter (CCNC). The HGF distributions of aerosol particles with the dry mobility diameter of 150 nm were observed every 6 hours. The CCN fraction of particles with HGF of unity was measured under 1% supersaturation (SS) condition every 1.5 to 4.5 hours and under 0.5% SS condition every 6 hours. The CCN fraction of particles with HGF of 1.1 was measured at 1% SS every 6 hours.

The HGF distributions in the observation period were bimodal. In 23 August, more hygroscopic particles accounted for a large fraction of 150 nm particles. One possible reason is that air masses with sulfate aerosol formed in the plume from Sakurajima were transported to Nagoya without large influences from other urban areas from which less hygroscopic particles were supplied. Correlations between the number concentrations of particles in specific HGF ranges and the mass concentrations of chemical species were found, being similar to the study by Mochida et al., (2008). In our study, however, the correlation between moderately hygroscopic particles and ozone was weak. It is possible that oxygenated organics were not formed locally, but were transported mainly from outside the Nagoya metropolitan area in the first three days. The number fraction of CCN in less hygroscopic aerosol (HGF = 1) varied greatly with time, suggesting the changes in the amount of hydrophilic components in the particles with apparent HGF of unity during the observation period.

Reference

Mochida, M., T. Miyakawa, N. Takegawa, Y. Morino, K. Kawamura, and Y. Kondo (2008), Significant alteration in the hygroscopic properties of urban aerosol particles by the secondary formation of organics, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L02804, doi:10.1029/2007GL031310.

キーワード: 都市エアロゾル, 雲凝結核, HTDMA, 吸湿成長

Keywords: urban aerosol, cloud condensation nuclei, HTDMA, hygroscopic growth

埼玉県所沢市で採取したエアロゾル中の希土類元素パターンの特徴 REE pattern of aerosol collected in Tokorozawa city, Japan.

本多 将俊^{1*}

HONDA, Masatoshi^{1*}

¹ 環境省環境調査研修所

¹ NETI

[はじめに]

周期表 3A 族に属する Sc, Y およびランタノイド (La から Lu までの 15 元素) は希土類元素と総称される。ランタノイドは一般に 3 価の状態が安定であり化学的性質が互いに似ているが、原子番号の増加と共にイオン半径が減少するランタノイド収縮と呼ばれる性質を持つ。横軸にランタノイドを原子番号順に配置し、縦軸に試料とコンドライト隕石のランタノイド濃度比をプロットした図は希土類元素パターン (REE パターン) と呼ばれ、天然の岩石や堆積物試料の REE パターンは概ね滑らかな曲線を描く。例外的に Ce および Eu は 4 価または 2 価でも安定な状態となり得るため、REE パターンでは隣接する元素の値から予想される値から大きく逸脱した位置にプロットされる場合がある (Ce 異常または Eu 異常)。REE パターンの傾斜や Ce または Eu の異常の大きさは岩石の形成過程や堆積物の輸送過程に応じて特徴的な値を示し、地球化学の分野ではしばしば岩石の分化過程や堆積物の起源判別等に利用される。

エアロゾル中の粗大粒子 (粒径約 2.5 micro meter 以上) に含まれるランタノイドの起源は主に土壌と考えられている。大気粉じん中微小粒子 (粒径約 2.5 micro meter 以下) に含まれる La および Ce は石油精製や石油燃焼に由来すると考えられ、La/Sm 比は化石燃料起源エアロゾルの発生源推定に用いられている (日置他, 2009)。近年ではランタノイドを使用する工業製品が著しく普及していることから、エアロゾルのランタノイド組成が天然土壌とは大きく異なる特徴を示す可能性がある。そこで本研究では都市域で採取したエアロゾル試料の REE パターンから新たな人為起源の指標となるランタノイドを探る事を目的とした。

[実験]

試料は埼玉県所沢市の環境省環境調査研修所 (北緯 35 度 48 分, 東経 139 度 28 分) 敷地内の建屋屋上 (高さ約 10 m) にハイボリュームエアサンプラー (HV-1000A, 柴田科学 (株)) を設置して採取した。試料採取時期は 2011 年 3 月と 2011 年 12 月と 2012 年 2 月である。1 回の試料採取期間は 24 時間とした。試料を捕集するフィルターには石英繊維フィルター (PALL 2500QAT-UP) と PTFE フィルター (住友電工 WP-500-50) を使用した。

試料フィルターの一部を分解容器に入れて HNO₃, HF, H₂O₂ (いずれも TAMAPURE AA-100; 多摩化学工業 (株)) を添加し、マイクロウェーブ分解装置 ETOS1600 (マイルストーンゼネラル (株)) を用いて加熱分解して溶液化した。溶液化した試料は溶媒を変換して 1 mol L⁻¹ HNO₃ 溶液とし、内標準元素として In と Bi を添加して ICP 質量分析装置 (ICP-MS; Agilent 7700x) に導入した。測定は He コリジョンモードで行い、Eu および Gd については更にスペクトル干渉の補正計算を行って定量した。検量線作成用の標準液は SPEX 社の混合標準液 XSTC-1 (10 mg mL⁻¹) を適宜希釈して調製した。

[結果]

試料濃度に対してトラベルブランクが占める割合を石英繊維フィルターと PTFE フィルターで比較した。石英繊維フィルターの場合には、装置に導入する試料フィルターの試験液中の濃度もトラベルブランクの試験液中濃度も検量線の濃度範囲に収まったが、トラベルブランク / 試料フィルター測定値の比は全ての元素で 0.7 以上となった。PTFE フィルターの場合には装置に導入する試料フィルターの試験液中の濃度が全般的に低く La, Ce, Nd 濃度だけが検量線の濃度範囲に収まった。Yb の試験液中濃度は装置定量下限値未満であり、その他の元素の濃度は検量線の最小濃度 (0.1 ng mL⁻¹) 以下、装置定量下限値以上であった。トラベルブランク / 試料フィルター測定値の比は Eu と Tb から Lu までの 8 元素で 0.1 を上回っていたが、トラベルブランクの試験液中濃度は全ての元素で装置定量下限値付近であったため、分析条件を改良し試験液中ランタノイドの濃縮率を上げる事によりトラベルブランク / 試料測定値を低減できると思われる。

PTFE フィルターを用いて採取したエアロゾル試料の REE パターンは右肩下がり (La/Yb = 29) 負の Eu 異常 (Eu/Eu* = 0.79) を示す。これらの特徴は平均上部大陸地殻 (McLennan, 2001) の REE パターンの特徴 (La/Yb = 14, Eu/Eu* = 0.66) に近いが、傾きが著しく大きい。人為起源の La の寄与が大きい事が示唆されるほか、REE パターンにおいて La に続き滑らかな曲線を描くようにプロットされる Ce, Pr, Nd も多くが人為起源である可能性が考えられる。

発表ではローボリュームアンダーセンエアサンプラーや PM2.5 サンプラーで採取したエアロゾル試料の分析結果も比較し、エアロゾル中のランタノイド元素の分布と由来について検討する。

キーワード: エアロゾル, 希土類元素, ランタノイド

Keywords: aerosol, rare earth elements, lanthanoid

New particle formation and growth observed at a forest site in Wakayama, Japan New particle formation and growth observed at a forest site in Wakayama, Japan

Yuemei Han^{1*}, Yoko Iwamoto¹, Tomoki Nakayama², Kimitaka Kawamura³, Tareq Hussein⁴, Michihiro Mochida¹
HAN, Yuemei^{1*}, IWAMOTO, Yoko¹, NAKAYAMA, Tomoki², KAWAMURA, Kimitaka³, Tareq Hussein⁴, MOCHIDA, Michihiro¹

¹Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, ²Solar-Terrestrial Environment Laboratory, Nagoya University,

³Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, ⁴Department of Physics, The University of Jordan

¹Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, ²Solar-Terrestrial Environment Laboratory, Nagoya University,

³Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, ⁴Department of Physics, The University of Jordan

The oxidation products of biogenic volatile organic compounds (VOCs) from terrestrial vegetation contribute to both the mass and number concentrations of atmospheric aerosol particles. These aerosol particles may affect the Earth's climate through acting as cloud condensation nuclei (CCN) and modifying cloud droplet properties. Characterization of biogenic aerosols remains as an important research subject, especially in the regions where they are rarely investigated. We report the aerosol properties, including those during the new particle formation (NPF) events, observed at a forest site in Wakayama, Japan. The potential significance and the influence of NPF over the studied area are discussed.

The number size distributions of aerosol particles (from 14 to 710 nm) were measured using a scanning mobility particle sizer (SMPS) at the forest site in Wakayama, Japan (34.07 degrees N, 135.52 degrees E), in summer 2010. Aerosol particles with diameters no larger than 0.95 micron were collected on quartz fiber filters, and were subjected to the chemical analysis of ionic species, organic carbon (OC), and elemental carbon (EC). The maritime air mass condition days in the years from 2006 to 2010 were identified from the daily backward air mass trajectories, which were computed using the Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT4) Model. The precipitation rates around the forest area were calculated for the maritime air mass condition days in August of 2006 to 2010.

NPF was observed in four days during the studied period. The NPF events were characterized by large increases in the number concentrations of sub-30 nm particles and their growth for several hours. These events occurred preferentially under the conditions of low vapor condensation sink and less pre-existing particles. The calculated growth rates of 14 to 30 nm particles on the four NPF event days were from 5.0 to 15.7 nm/h. The mass fraction of OC on the NPF event days (on average 43.4% of the sum of ionic species, OC, and EC) was relatively high, which is in contrast to that on non-event days (on average 24.6%). The biogenic aerosol originated from forest vegetation presumably contributed to the relatively high OC fraction. The trajectory analysis shows that the clean maritime air masses arrived at the studied area on the NPF event days. According to the classification of trajectories, the maritime air mass conditions occurred on 10% to 16% of days for the individual year of 2006 to 2010. If new aerosol particles formed under the maritime air mass conditions as observed during this intensive campaign, the NPF may not be a rare phenomenon around the studied forest area. The large increases in the number concentrations of >90 nm particles and the enhanced precipitation rates in the afternoons of NPF event days further suggest that newly-formed particles grow up to involve in the convective cloud formation and precipitation over the region.

キーワード: biogenic aerosol, growth rates, maritime air

Keywords: biogenic aerosol, growth rates, maritime air

富士山山頂における雲凝結核濃度の Closure Study

Closure study on concentration of cloud condensation nuclei at the summit of Mt. Fuji

長谷川 朋子^{1*}, 三浦 和彦¹

HASEGAWA, Tomoko^{1*}, MIURA, Kazuhiko¹

¹ 東京理科大学

¹Tokyo University of Science

1. はじめに

IPCC(2007)1)の放射強制力に関する報告書によれば、エアロゾルは負の放射強制力を持つことが分かっているが、エアロゾル効果の内の雲アルベド効果に関してはエラーバーが大きく、理解度が低い。そのため、多くの地域で、雲粒になり得る粒子である雲凝結核 (CCN) を測定することが必要となっている。近年では全球気候モデル等に組み込むために、エアロゾルの粒径や化学組成など CCN 活性に寄与するもののパラメータ化がよく行われている。それらのパラメータから計算する CCN 濃度 (Nccn.cal) と実測値 (Nccn) を比較することを CCN closure study という。本研究では、富士山山頂で CCN 濃度を測定し、k-ケーラー理論²⁾を用いて CCN closure study を行うことで、CCN 活性に最も寄与するものを調べた。最終的には、簡単に、かつ最適に、実際に CCN を測定することなく CCN 濃度を予測できるようなパラメータの値、もしくはモデルを見つけることを目的としている。

夏季の富士山山頂 (標高 3776m) は自由対流圏に位置していることが多く、ローカルな汚染が少ない。そのため、汚染質の長距離輸送やバックグラウンド大気が測定できることが期待されている。自由対流圏中における CCN 観測は航空機観測が多く、定点観測は標高 3580m のユングフラウヨッホ³⁾ 等しかない。そのため、富士山頂での CCN の測定は大変貴重であると位置づけている。

2. 測定方法

2011年7月14日~8月25日に富士山特別地域気象観測所で測定を行った。測定には走査型移動度粒径測定器 (SMPS, TSI社製 Model 3936N75)、光散乱式粒子測定器 (OPC, RION社製 KR12A)、雲凝結核計 (CCNC, DMT社製 CCN-100) を用いた。SMPS と OPC でディフュージョンドライヤーを通して乾燥させた凝結核 (CN) 濃度とその粒径分布を、CCNC で 0.1, 0.19, 0.27, 0.36, 0.44, 0.52% の 6 つの過飽和度 (SS) における CCN 濃度を測定した。

3. 結果と考察

観測データを用いて 2 通りの方法で CCN 濃度 (Nccn.cal) を算出し、実際に測定した CCN 濃度 (Nccn) と比較を行った (CCN closure study)。1 つは粒径分布を測定期間の平均値で固定して (方法 1)、もう 1 つは (臨界乾燥粒径 Dm) の値を測定期間の平均値の 0.13, 0.28 (0.1, 0.52%SS) で固定して (方法 2) Nccn.cal を算出した。その結果、方法 1 の方がばらつき (相対偏差 = |Nccn.cal-Nccn|/Nccn) が大きくなり、方法 2 ではほとんどばらつきが生じなかった。したがって、富士山山頂では粒子の吸湿性 (成分) は CCN 活性にあまり影響がなく、粒径分布が大きく CCN 活性に寄与することが分かった。

測定期間中の CCN 濃度は富士山山頂が自由対流圏中に位置している時のほうがそれ以外の時より約 2 倍大きい値になり、ユングフラウヨッホ³⁾ とともに 2010 年の富士山山頂の結果とも逆の結果となった。また、粒径分布は自由対流圏の方が幾何平均径が大きく、この時の多くが大陸からのエアマスであった。よって、大陸からの長距離輸送によって粒子が成長し、粒径の方が CCN 活性に効くため、CCN 濃度も増加したと考えられる。

今後、k-ケーラー理論に基づき他地域同様、富士山山頂でも CCN 濃度の予測ができるのか、また粒径分布の方が CCN 活性に効いてくるとは言え、粒子の吸湿性は CCN 濃度にどれほど効いてくるのか等、考察していく予定である。

参考文献

- 1) IPCC, Cambridge University Press, Cambridge, 153?154 and 171?172, 2007.
- 2) Petters, M. D. and Kreidenweis, Atmos. Chem. Phys., 7, 1961-1971, 2007
- 3) Juranyi, Z. et al., Atmos. Chem. Phys., 10, 7891-7906, 2010.

謝辞

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。なお、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: 雲凝結核, CCN, 富士山, 自由対流圏, closure study, k-ケーラー理論

Keywords: cloud condensation nuclei, CCN, Mt. Fuji, free troposphere, closure study, k-Kohler theory

エアロゾル中のシュウ酸の金属錯体生成とその吸湿性への影響 Decrease of hygroscopicity of oxalic acid by the formation of metal-oxalate complex

高橋 嘉夫^{1*}, 古川 丈真¹

TAKAHASHI, Yoshio^{1*}, Takema Furukawa¹

¹ 広島大学

¹Hiroshima University

Atmospheric aerosols have both a direct and an indirect cooling effect that influences the radiative balance at the Earth's surface. It has been estimated that the degree of cooling is large enough to cancel the warming effect of carbon dioxide. Among the cooling factors, secondary organic aerosols (SOA) play a key role in the solar radiation balance in the troposphere as SOA can act as cloud condensation nuclei (CCN) and extend the lifespan of clouds because of their high hygroscopic and water soluble nature. Oxalic acid is one of the major components of SOA, and is produced via several formation pathways in the atmosphere. However, it is not certain whether oxalic acid exists as free oxalic acid or as metal oxalate complexes in aerosols, although there is a marked difference in their solubility in water and their hygroscopicity. We employed X-ray absorption fine structure spectroscopy to characterize the calcium (Ca) and zinc (Zn) in aerosols collected at Tsukuba in Japan with fractionation based on particle size using an impactor aerosol sampler. It was shown that 10%~60% and 20%~100% of the total Ca and Zn in the finer particles (< 2.1 micrometer) were present as Ca- and Zn-oxalate complexes, respectively. Oxalic acid can act as CCN because of its hygroscopic properties, while Ca oxalate (metal oxalate) complexes are not hygroscopic, and so cannot be CCN. Based on the concentration of noncomplexed and metal-complexed oxalate species, we found that most of the oxalic acid is present as metal oxalate complexes in the aerosols, suggesting that oxalic acid does not act as CCN in the atmosphere. Similar results are expected for other dicarboxylic acids, such as malonic and succinic acids. Thus, it is possible that the cooling effect of organic aerosols assumed in various climate modeling studies is overestimated because of the lack of information on metal oxalate complexes in aerosols.

キーワード: シュウ酸, 錯生成, XAFS, 吸湿性

Keywords: oxalic acid, metal complex formation, XAFS, hygroscopicity

AMS と LC/MS による芳香族炭化水素からの SOA の分析：化学構造とエイジング速度

AMS and LC/MS analyses of SOA from the photooxidation of aromatic hydrocarbons: chemical structure and aging rate

佐藤 圭^{1*}, 高見 昭憲¹, 疋田 利秀², 下野 彰夫², 今村 隆史¹

SATO, Kei^{1*}, TAKAMI, Akinori¹, HIKIDA, Toshihide², SHIMONO, Akio², IMAMURA, Takashi¹

¹ 国立環境研, ² 汀線科学

¹NIES, ²Shoreline Science Research Inc.

リモートな地域で観測される含酸素有機エアロゾル(OOA)はエイジングした二次有機エアロゾル(SOA)であると考えられるが、SOAのエイジングに関わる反応プロセスはよく分かっていない。最近、われわれは、芳香族炭化水素の光酸化で生成するSOAの質量スペクトルをエアロゾル質量分析計(AMS)で測定し、芳香族分子のアルキル基の数が多いほど生成するSOAの酸化が遅れると示唆した。本研究では、芳香族炭化水素としてベンゼンと1,3,5-トリメチルベンゼン(TMB)を選び、NO_x存在下の光酸化チャンバー実験で生成するSOAを、高分解能飛行時間型AMS(H-ToF-AMS)および液体クロマトグラフ飛行時間型質量分析計(LC/TOF-MS)で分析した。H-ToF-AMSで得られるSOAのO/CおよびH/C比を用いてvan Krevelenダイアグラムを調べた。SOA中の有機物はカルボン酸あるいはヒドロキシカルボニルに富むこと、1,3,5-TMBの反応で生成するSOAのO/C比はベンゼンに比べて低いことが示された。LC/TOF-MSの分析結果は、1,3,5-TMBの反応で生成する粒子状生成物がケトカルボン酸に富むことを示していた。これらの結果は、SOAのエイジングが主にカルボン酸生成によって進むこと、ケトンの酸化がチャンバー実験でのSOAのエイジング速度を制限することを示唆している。室内チャンバー実験で生成するSOAの酸化が野外のOOAに比べて進んでいないのは、実験時間が短いというだけでなく、水溶液相で進むことが知られるケトカルボン酸の酸化をシミュレートできないためかもしれない。本研究では、1,3,5-TMBの反応で生成する粒子状ニトロフェノールのSOAに占める比率が、ベンゼンに比べて低いことも新たに示唆した。

キーワード: 芳香族炭化水素, 二次有機エアロゾル, エアロゾルエイジング, 光化学スモッグチャンバー, 液体クロマトグラフ質量分析法, エアロゾル質量分析法

Keywords: aromatic hydrocarbons, secondary organic aerosol, aerosol aging, photochemical smog chamber, liquid chromatography-mass spectrometry, aerosol mass spectrometry

タイのピマイにおける大気エアロゾル—西アジアから長距離輸送される雨期の土壌粒子—

Atmospheric aerosols in wet seasons at Phimai, Thailand—Long range transport of soil dusts from west Asia

鶴田 治雄^{1*}, 及川栄治¹, 井上豊志郎¹, CHOTPITAYASUNON Jinchula², THANA boossarasiri², 高村民雄³, 竹村俊彦⁴, 五藤大輔¹, 杉本伸夫⁵, 須藤重人⁶, 米村正一郎⁶, 世良耕一郎⁷, 早坂忠裕⁸, 中島映至¹

TSURUTA, Haruo^{1*}, OIKAWA eiji¹, INOUE toshiro¹, CHOTPITAYASUNON Jinchula², THANA boossarasiri², TAKAMURA tamio³, TAKEMURA toshihiko⁴, GOTO daisuke¹, SUGIMOTO nobuo⁵, SUDO shigeto⁶, YONEMURA seiichiro⁶, SERA koichiro⁷, HAYASAKA tadahiro⁸, NAKAJIMA teruyuki¹

¹ 東京大学大気海洋研究所, ²Chulalongkorn University, ³ 千葉大学環境リモートセンシング研究センター, ⁴ 九州大学応用力学研究所, ⁵ 国立環境研究所, ⁶ 農業環境技術研究所, ⁷ 岩手医科大学サイクロトロンセンター, ⁸ 東北大学大気海洋変動観測研究センター

¹AORI, University of Tokyo, ²Chulalongkorn University, ³CEReS, Chiba University, ⁴RIAM, Kyushu University, ⁵National Institute for Environmental Studies, ⁶National Institute for Agro-Environmental Sciences, ⁷Cyclotron Center, Iwate Medical University, ⁸CAOS, Tohoku University

タイのピマイでの大気エアロゾル測定によれば、土壌系粒子(以後、ダストと記す)は、地上測定データの解析から、乾期の前半は東アジア特に中国東部からの、後半はバイオマス燃焼に伴うインドシナ半島のダストが輸送された。しかし、雨期のダストは、乾期に比べて低濃度だったが、時々高濃度が測定された。本研究の目的は、その高濃度のダストの発生源が、その地域周辺なのかあるいは長距離輸送によるものかを明らかにすることである。そこで、NASAのCALIPSO衛星搭載ライダー CALIOPのダストエアロゾルを、地上の大気エアロゾル測定結果、SPRINTARSモデル結果、および国環研のLIDARデータ、と比較した。ピマイでの地上測定によれば、2008年6月17-20日の大気エアロゾル中には、Si、Al、Feなどの土壌系粒子が、乾期の3月初旬に黄砂の一部が飛来した時に匹敵する高濃度になった。一方、6月14-20日のCALIOPによるダストは、サウジアラビアからソマリア付近、パキスタンからアラビア海、バングラディシュからベンガル湾にかけての南北方向に常時観測され、鉛直方向の高さは最大7kmにも達した。また、LIDARデータによれば、6月15-17日に地表付近から高度2-3kmまで高濃度のダストが観測された(6月18日以後欠測)。さらにNOAAのHYSPLIT MODELによる後方流跡線解析によれば、6月17-20日にピマイに到達した大気塊は、下層ではベンガル湾上空から数日後に、また高度2-4kmでは真西のアフリカ東岸上空から約1週間かけて到達した。一方、SPRINTARSモデルによれば、6月14日以後地表から高度2-3kmまで高濃度のダスト層が存在し、水平方向には、北アフリカ東岸から西アジア、インドおよびベンガル湾上空にかけて広範囲に存在し、その東端はインドシナ半島上空にまで達していた。これらからピマイの雨期には、局地的なダストだけでなく、西アジア付近の砂漠地帯で発生したダストが、長距離輸送されていたことが強く示唆された。

キーワード: 大気エアロゾル, ダスト, 長距離輸送, CALIOP, 西アジア

Keywords: atmospheric aerosols, soil dusts, long range transport, CALIOP, west Asia

西日本の離島における大気中水銀濃度の測定

Measurements of atmospheric mercury concentration at remote islands, western Japan

三宅 隆之^{1*}, 永淵 修¹, 川上 智規², 新垣 雄光³, 高嶋 敦史⁴, 手塚 賢至⁵

MIYAKE, Takayuki^{1*}, NAGAFUCHI, Osamu¹, Tomonori Kawakami², Takemitsu Arakaki³, Atsushi Takashima⁴, Kenshi Tetsuka⁵

¹ 滋賀県立大学環境科学部, ² 富山県立大学工学部, ³ 琉球大学理学部, ⁴ 琉球大学農学部, ⁵ NPO 法人屋久島・ヤクタネゴヨウ調査隊

¹School of Environmental Science, The University of Shiga Prefecture, ²Faculty of Engineering, Toyama Prefectural University, ³Faculty of Science, University of the Ryukyus, ⁴Faculty of Agriculture, University of the Ryukyus, ⁵Yattane Goyo Research Group

グローバルな人為起源水銀の約 50 % はアジア起源とされ、なかでも中国だけで約 30 % を占めるとされる。そのため、その風下にあたる日本には多量の水銀が、輸送・沈着されていると推定される。国連環境計画 (UNEP) は、環境への水銀放出量とその健康リスクへの削減を求めた。これを受け、2006 年日本を含めた 6 カ国で Global Partnership が発足した。これは大気中水銀の長距離輸送、高地や極地を含む遠隔地での大気中水銀に関する研究を促すものであった。しかし現状で日本では、高地や離島等の遠隔地での大気中水銀のモニタリングや沈着量の解明はほとんどなされていない。本研究は、長距離輸送を感受しやすい西日本の離島での水銀の動態解明とモデル構築への観測データの取得を目的として、対馬、屋久島、沖縄において、大気中水銀濃度と関連物質のモニタリングを開始したので報告する。

離島のうち、対馬は北部の韓国展望所、屋久島は北部の一湊中において、2011 年から水銀モニター (Mercury Instruments Inc., UT3000) で連続的に測定を行った。沖縄は北部のフエンチチ岳で、商用電源を使用しない乾電池を使用したアクティブサンプラーにより、金ビーズを詰めた水銀捕集管に約 1 日から一週間程度サンプリングを行った。対馬と屋久島では、オゾン計と二酸化硫黄計も設置し測定を行った。大気中水銀濃度は、対馬、屋久島とも、 $0.1-1.5 \text{ ng m}^{-3}$ 程度でありバックグラウンドレベルかそれ以下程度の濃度だった。沖縄も同程度だった。明瞭な日変化は見られず、時折、スパイク状に 1 ng m^{-3} を超える高濃度が見られた。

発表では、これらの大気中水銀濃度に加え、オゾンおよび二酸化硫黄濃度の変動も合わせて報告する。

キーワード: 大気中水銀, 離島, 対馬, 屋久島, 沖縄

Keywords: atmospheric mercury, remote islands, Tsushima Island, Yakushima Island, Okinawa Island

フーリエ変換型分光計で観測されたつくば上空メタン高度分布の変動 Temporal variations of the vertical profiles of CH₄ at Tsukuba observed with a Fourier transform spectrometer

村田 功^{1*}, 中島 英彰², 森野 勇²

MURATA, Isao^{1*}, NAKAJIMA, Hideaki², Isamu Morino²

¹ 東北大学大学院環境科学研究科, ² 国立環境研究所

¹Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University, ²National Institute for Environmental Studies

フーリエ変換型分光計は、多成分の同時観測および地上観測から高度分布導出可能な点に特徴がある。本研究ではつくばで観測されたデータを用いてメタンの高度分布を精度よく導出する手法を開発し、その変動を調べることを目的としている。これまで、メタンの解析パラメータの検討を行い、2903cm⁻¹ 付近の吸収線を用いて2004-2010年の観測データに対して解析を行った。得られた高度分布の時間変動をUARS衛星搭載HALOEの観測データ(2005年まで)と比較したところ比較的良好に一致した。また、高度毎の季節変動も妥当と思われる結果が得られた。対流圏では夏極小、冬極大の季節変化が見られ、これは夏期には紫外線により生成したOHとの反応でメタンが破壊されるためと考えられる。下部成層圏では春極小、秋極大の季節変化が見られ、これは成層圏大循環による上昇流・下降流の季節変化に対応すると考えられる。残念ながら解析結果を直接検証する他の観測データはなかなか得られないが、これらより得られた高度分布がまずまずの精度を持っていると推測できる。また、対流圏の経年変動からは2007年を境に濃度が増加している様子が見られ、これは他の地上観測の結果と一致する。一方で、2011 NDACC Symposiumで、現在SFIT2を用いているグループで広く利用しているパラメータ(5つの吸収帯を利用)はまずまずの結果は得られるものの問題点もあるという結果が報告されている。このパラメータは今回我々が試した吸収線も含むもので、今後より詳細な検討を続ける必要があることが分かった。講演ではこのパラメータ検討の結果も含めて報告する。

キーワード: フーリエ変換型分光計, 大気微量成分, メタン

Keywords: FTIR, Trace Species, Methane

光スペクトラムアナライザを使った大気中の二酸化炭素測定法の高精度化 Development of the precise measurement of carbon dioxide in the atmosphere with optical spectrum analyzer

草苅 聡^{1*}, 長浜 智生¹, 荻野 竜樹¹
KUSAKARI, Satoshi^{1*}, NAGAHAMA, Tomoo¹, OGINO, Tatsuki¹

¹ 名古屋大学太陽地球環境研究所

¹Solar-Terrestrial Environment Laboratory, Nagoya University

二酸化炭素は地球温暖化に最も大きな影響を与える温室効果ガスであり、地球大気中における二酸化炭素濃度の変動を正確に把握することが地球温暖化を理解する上で必要である。地上からは、大型の高分解能フーリエ変換型赤外分光器により、世界の約20箇所で二酸化炭素のカラム混合比(XCO₂)の測定が行われている。しかし、二酸化炭素の排出・吸収には局所性があり、世界中の様々な場所で大気中の二酸化炭素を測定することが二酸化炭素の排出と吸収量を理解するために必要である。そのために、安価かつ可搬で、精度良く測定出来る装置が望まれている。そこで、本研究グループでは光スペクトラムアナライザ(Optical Spectrum Analyzer: OSA)を用いた小型かつ高精度な測定手法の開発を進めている。装置は、光ファイバーを通してOSAに太陽光を入射し、1.6 μm帯の二酸化炭素吸収スペクトルを分解能0.02nmで測定することにより大気中のXCO₂を測定する。今回、実験室においてレーザーと低圧ガスセルと用いてOSAの装置関数を調べ、解析ソフトのLine-By-Line Radiative Transfer Model(LBLRTM)のスペクトル解析に反映させた。その結果と、OSAを用いて観測した実際のスペクトルを比較し、精度改善の方策を議論する。

キーワード: 光スペクトラムアナライザ, 二酸化炭素, 高精度測定

Keywords: optical spectrum analyzer, carbon dioxide, precise measurement

波長スキャンキャビティリングダウン分光分析計を用いたCO₂・CH₄計測における圧力広がり効果の影響

Pressure broadening effects of inert gases on CO₂ and CH₄ measurements using a wave scan cavity ring down spectrometer

奈良 英樹^{1*}, 谷本 浩志¹, 勝又 啓一¹, 遠嶋 康德¹, クリス・レーラ², 野尻 幸宏¹, 向井 人史¹

NARA, Hideki^{1*}, TANIMOTO, Hiroshi¹, KATSUMATA, Keiichi¹, TOHJIMA, Yasunori¹, RELLA, Chris², Nojiri, Yukihiro¹, Mukai, Hitoshi¹

¹ 国立環境研究所, ² ピカロ

¹National Institute for Environmental Studies, ²PICARRO

A wavelength-scanned cavity ring-down spectrometer (CRDS, available from PICARRO, Inc., Santa Clara, CA) is a rapidly spreading observation instrument which can detect atmospheric CO₂, CH₄, and H₂O simultaneously based on the principle of laser absorption technique (Crosson, 2008). Chen et al. (2010) made airborne observations of CO₂ and CH₄ over the Amazonian rain forest using a CRDS and evaluated its performance for CO₂ measurement in comparison to NDIR. These investigators reported the CRDS measurements were affected by the variations in inert gaseous species (N₂, O₂, and Ar) due to pressure broadening effects (PBE) on absorption spectrum of CO₂ and CH₄. However, the magnitudes of the pressure broadening effects were not tested. In this work PBE of N₂, O₂, and Ar on the CO₂ and CH₄ measurements by means of a wave scan cavity ring-down spectrometer was examined through the experimental approach. Our experiments revealed similar PBE behaviour on CO₂ and CH₄. The relative increase of N₂ in the sample gas shows negative PBE while those of O₂ and Ar show positive PBE. Maximum PBE was observed for N₂, followed by O₂ and minimum for Ar. For example, PBE of N₂ on the CO₂ measurement at the 2.5% increase is estimated to be -0.93 ppmv while those of O₂ and Ar is +0.23 ppmv and +0.01 ppmv, respectively. For CH₄, PBE at 2.5% increase is estimated to be -1.08 ppbv while those of O₂ and Ar is +0.22 and +0.02 ppbv, respectively. Based on the experimental results, possible PBE during the synthetic standard gas measurements was considered. We inferred substantial PBE for both CO₂ and CH₄ within +/-0.6 ppmv for CO₂ and +/-0.6 ppmv for CH₄ during the measurement of the standard gas balanced with the synthetic air consists of N₂, O₂, and Ar. On the contrary, negligible PBE was estimated empirically up to -0.05 ppmv for CO₂ and -0.07 ppbv for CH₄ during the measurements of purified air-balanced standard gases. Our results clearly indicated that natural air-based standard gas should be used to remove the possible bias during the ambient air measurements and otherwise purified air-balanced standard gas should be used after the isotope correction

Keywords: cavity ring-down spectrometer, carbon dioxide, methane, pressure broadening, continuous measurements

仙台市郊外および三陸沖江島における大気中 O₂/N₂ 比の連続観測

Continuous measurements of the atmospheric O₂/N₂ ratio at suburban and coastal sites in the northeastern part of Japan

後藤 大輔^{1*}, 森本 真司², 青木 周司¹, 中澤 高清¹

GOTO, Daisuke^{1*}, Shinji Morimoto², Shuji Aoki¹, Takakiyo Nakazawa¹

¹ 東北大学大学院理学研究科, ² 国立極地研究所

¹ Graduate School of Science, Tohoku University, ² National Institute of Polar Research

大気に放出された化石燃料起源 CO₂ の約半分は海洋、陸上生物圏によって吸収されている。これらの吸収量の定量的な理解は、将来の CO₂ 濃度増加の推移やそれに伴う気候変動を予測する上でも重要な情報となるが、その定量的な推定には大きな不確定がある。本研究では、大気中 O₂ 濃度 (O₂/N₂) として定義する) の観点から全球炭素循環を理解するため、大気中 (O₂/N₂) の高精度連続測定システムを開発し、2007年2月から仙台市青葉山で、2008年10月から三陸沖江島で、CO₂ 濃度と共に系統的な連続観測を開始した。

青葉山においては、(O₂/N₂) は経年的に減少すると共に、3月下旬から4月上旬に最小、7月下旬から8月上旬に最大となる明瞭な季節変化を示した。一方、CO₂ 濃度は経年的に増加し、(O₂/N₂) とは逆位相の季節変化を示した。また、数時間から数日規模の短周期の変動も明瞭に観測された。冬期には (O₂/N₂) が短時間で急激に減少すると同時に CO₂ 濃度が増加し、その状態が数時間から数日継続する現象がしばしば見られた。このような冬期の不規則変動の -O₂:CO₂ 交換比は 1.39-1.38 ppm/ppm であった。これらの値は、日本における平均的な化石燃料消費から期待される -O₂:CO₂ 交換比と良く一致しており、観測された O₂ の減少は人間活動の影響を受けた都市大気が輸送されてきたことに起因すると考えられる。一方夏期には、主に観測サイト周辺の陸上植物活動に起因する明瞭な (O₂/N₂) と CO₂ 濃度の日変化が観測された。2007年から2010年の夏期における平均 -O₂:CO₂ 交換比は、日中について -1.08 ± 0.10 ppm/ppm、夜間について -1.08 ± 0.10 ppm/ppm であり、植物活動から期待される値 -1.10 ± 0.05 ppm/ppm (Stephens et al., 1998) と良く一致した。

三陸沖江島で観測した (O₂/N₂) と CO₂ 濃度の季節変化は青葉山と同様の変化を示したが、観測した (O₂/N₂) 変動のうち主に海洋起源の変動成分を表す APO (=O₂-1.1 × CO₂) の季節変化の振幅は江島の方が青葉山より2倍大きく、大気-海洋間の O₂ 交換の影響が江島の (O₂/N₂) の季節変化により強く現れていることを示している。また、明瞭な季節変化に加えて、APO の不規則な短周期変動が、特に春から夏に観測された。後方流跡線解析の結果と衛星観測データから推定された日本近海の純一次生産量 (NPP) の比較から、そのような APO の短周期変動は、海洋生物の生産活動による海洋からの O₂ の放出と密接に関係していることが判明した。

落石岬で観測される APO の季節変動と西部北太平洋における海洋一次生産との関係 Relationship between seasonal cycle of APO at Cape Ochi-ishi and net primary production in the western North Pacific

遠嶋 康徳^{1*}, 山岸 洋明¹, 向井人史¹, 町田 敏暢¹, 峰島 知芳², 中岡 慎一郎¹, 安中さやか¹, 野尻幸宏¹
TOHJIMA, Yasunori^{1*}, YAMAGISHI, Hiroaki¹, Hitoshi Mukai¹, MACHIDA, Toshinobu¹, MINEJIMA, Chika², NAKAOKA, Shin-ichiro¹, Sayaka Yasunaka¹, Yukihiko Nojiri¹

¹ 国立環境研究所, ² 東京農工大学

¹National Institute for Environmental Studies, ²Tokyo University of Agriculture and Technology

We examine the seasonal variation of the atmospheric potential oxygen ($APO=O_2+1.1 \times CO_2$) observed at Cape Ochi-ishi (COI; 43.2°N, 145.5°E) during the period from 1999 to 2011. Because APO is invariable with respect to the terrestrial biotic exchanges, its seasonal variations mainly reflect air-sea exchanges of O_2 . Generally, the ocean takes up O_2 in fall and winter, and releases O_2 in spring and summer. This seasonal variation in the O_2 fluxes, partially explained by the temperature-induced solubility changes in surface waters, is strongly driven by ocean biological and dynamical processes in the mid and high latitude region. In fall and winter, surface cooling causes the oceanic ventilation, which brings deeper waters with depleted O_2 in contact with the atmosphere. In spring and summer, O_2 production occurs during the phytoplankton blooms. Actually, APO observed at COI shows minimum in February-March and maximum in June-July, and the seasonal peak-to-peak amplitude is about 70 per meg. However, the seasonal amplitude increased during 2004-2006; especially in 2005 the amplitude reached about 90 per meg. As was previously reported, in-situ observation of APO at COI showed large short-term variations with significantly elevated values from late May to early July in 2005. The backward trajectory analysis suggested that the elevated APO were associated with occurrences of strong net primary production (NPP), which is satellite-derived estimation from the Vertically Generalized Production Model (VGPM), in the Okhotsk Sea and the western North Pacific. Comparing the seasonal amplitude of APO with the NPP from the VGPM for the rectangular region (35-55°N, 140-160°E) in the western North Pacific, we find there is positive correlation between the APO seasonal amplitude and the NPP in June. This result suggests that the seasonal amplitude of APO at COI may reflect the strength of the NPP in the Okhotsk Sea and the western North Pacific.

キーワード: 大気酸素, APO, 海洋一次生産, VGPM

Keywords: atmospheric O_2 , APO, ocean primary production, VGPM

地上フーリエ変換型赤外分光計観測によるポーカーフラットメタンの高度プロファイルとその変動

The vertical profiles and its variations of methane at Poker flat observed by ground-based FTIR spectrometer

丸野 浩市^{1*}, 村田 功¹, 笠井 康子², 香川 晶子², 笠羽 康正¹

MARUNO, Kouichi^{1*}, MURATA, Isao¹, KASAI, YASUKO², KAGAWA, Akiko², KASABA, Yasumasa¹

¹ 東北大学大学院理学研究科, ² 情報通信研究機構

¹Tohoku University, ²NICT

地球大気メタンの濃度は、長年上昇傾向にあると言われてきたものの、2000-2006年にかけては上昇がほとんど見られない。本講演では、2004-2010年におけるアラスカ・ポーカーフラットでのメタン高度プロファイルの変動について報告する。

地球大気において、メタンは2番目に重要な温暖化ガスとされる。その地球温暖化係数は同量の二酸化炭素の21倍であり、温暖化に対し高いポテンシャルを持つ。主な発生要因は、人為的な活動、たとえば家畜、稲作、天然ガス、バイオマスバーニングなどと考えられており、これらの要因はメタン全発生量の70%を占めている。一方、自然発生源は湿原やシロアリなどである。

IPCC第4次評価報告書によると、メタン濃度は産業革命以降800ppbvから1900ppbvに上昇している。しかしその上昇率は近年減少傾向にあり、2000年から2006年にかけてメタン濃度の上昇はほとんど見られない。現時点では、この原因は不明である。

我々は、2004-2010年におけるアラスカ・ポーカーフラットでのフーリエ変換赤外分光計観測から、メタン高度プロファイルの導出を行いつつある。ロジャーズOEM法を用いた「SFIT2」というフィッティングプログラムを使い、観測スペクトルから高度プロファイルを求めるもので、5つの波数領域(2600-3000cm⁻¹付近)のデータを用いている。本発表では、高度毎の季節変化と経年変化を報告する。本結果は、同時期のACE-FTS(2003-)、MIPAS(ENVISAT,2002-)などの衛星で観測されたメタンの量との比較によって精度評価を行う予定である。

キーワード: メタン, フーリエ変換型赤外分光器

Keywords: methane, FTIR

近赤外半導体レーザーを用いたCO₂安定酸素同位体計測装置の開発 Development of a near-infrared laser based spectrometer for measurements of CO₂ stable oxygen isotopes

児島 涼太^{1*}, 田中光太郎², 戸野倉賢一²

KOJIMA, Ryota^{1*}, TANAKA Kotaro², TONOKURA Kenichi²

¹ 東理大, ² 東大新領域

¹Tokyo University of Science, ²Graduate school of frontier sciences, The University of Tokyo

1. 緒言

近年,化石燃料の燃焼や森林伐採など,人間活動に伴って大気中のCO₂は増加しており,地球温暖化やそれに伴う環境影響が懸念されている.大気中のCO₂は人為起源のCO₂のほかに,植物起源,海洋起源など,放出源の異なるCO₂から成る.放出源の異なるCO₂は,その安定同位体比に固有の特徴を持つため,大気中のCO₂安定同位体比を連続的に計測することで,CO₂の放出源の特定や,地球化学プロセスを解明することができる.近年,CO₂安定同位体比の計測手法として,レーザー吸収分光法が着目されている.この手法では,計測対象化学種の吸収振動回転線を適切に選択することにより,他の化学種の干渉なしに計測することができる.そのため,サンプルガスを直接計測部に導入できることから,リアルタイムに計測が可能である.これまで2 μmの近赤外領域で安定炭素同位体の連続計測装置の開発が行われた.しかしながら,本波長域では,安定酸素同位体の計測は行われていない.そこで,本研究では,2 μmの近赤外領域でCO₂安定酸素同位体比を高感度に連続計測できる装置の開発を目的とした.

2. 実験

波長変調吸収分光法を用いて,CO₂の安定酸素同位体を計測した.光源は2.045 μmの分布帰還型(DFB)半導体レーザーを用いた.レーザー光は変調周波数11 kHzで変調させ,ヘリオット型の多重反射セルを透過させた後に,フォトディテクターで検出した.検出した信号は,ロックインアンプを用いて2f成分を位相敏感検出し,PCに取得した.計測には,¹²C¹⁸O¹⁶Oと¹²C¹⁶O¹⁶O(以下¹²CO₂)の振動回転線を用い,そのスペクトルの信号強度比から安定酸素同位体比を求めた.

3. 結果と考察

スペクトル(Voigt関数)のシミュレーションから,温度や圧力,隣接ピークの変化の影響が小さい¹²C¹⁸O¹⁶Oと¹²CO₂のピークを安定酸素同位体計測に用いることとした.その結果¹²C¹⁸O¹⁶O: 4890.586 cm⁻¹, P(18), 20012 00001; ¹²CO₂: 4890.819 cm⁻¹, R(56), 20013 00001のピークが計測に適するという結果を得た.空気希釈CO₂(424.5 ppm, d¹⁸O = 30.8 ‰)を用いて,本装置の計測の安定性を評価すると,その精度は,200回積算100秒毎のデータで0.07 ‰(1)を達成した.また, S/N = 2 となることを検出限界とすると,本装置における検出限界は47.4 ± 16.1 ppbであった.

4. 結論

2.045 μmのDFBレーザーとヘリオット型多重反射セル,波長変調吸収分光法を組み合わせた装置を開発し,CO₂安定酸素同位体計測を行った.本装置における計測精度は0.07 ‰,検出限界は47.4 ± 16.1 ppbを達成し,本装置を用いてCO₂安定酸素同位体比を計測することができることを示した.

キーワード: 安定酸素同位体計測, 二酸化炭素, 波長変調吸収分光法, 多重反射, DFB レーザー

Keywords: Measurements of stable oxygen isotope, Carbon dioxide, Wavelength modulation spectroscopy, Multi-pass, DFB laser