

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

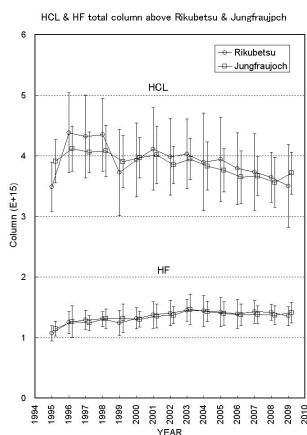
北半球中緯度に位置する、北海道の陸別 (43.5 °N, 143.8 °E, 370m a.s.l) に設置されているフーリエ変換型赤外分光計 (FTIR : Fourier Transform Infra-Red spectrometer) を用いて、太陽赤外スペクトルが 1995 年以降取得されている。FTIR は、太陽赤外スペクトルから、O₃ と、その関連気体 (HCl, HNO₃, HF など) といった、複数の気体の観測を同時に行うことが出来る。HC 1 はオゾン破壊物質 Cl 原子のリザーバーであり、HF は Cl 原子を含むフロン類に含まれる F 原子のリザーバーである。モントリ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・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⁾ とも 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、長距離輸送を感じ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ー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