

## C-130H 輸送機により観測された北西太平洋上空における大気中酸素濃度の時空間変動

### Time and space variations of the O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratio observed over the western North Pacific using a cargo aircraft C-130H

石戸谷 重之<sup>1\*</sup>, 坪井 一寛<sup>2</sup>, 松枝 秀和<sup>2</sup>, 村山 昌平<sup>1</sup>, 澤 庸介<sup>2</sup>, 丹羽 洋介<sup>2</sup>, 田口 彰一<sup>1</sup>, 中村 雅道<sup>3</sup>, 河内 太郎<sup>3</sup>, 齊藤 和幸<sup>3</sup>, 高辻 慎也<sup>3</sup>, 辻 健太郎<sup>3</sup>, 西 秀紘<sup>3</sup>, 出原 幸志郎<sup>3</sup>, 馬場 祐介<sup>3</sup>

Shigeyuki Ishidoya<sup>1\*</sup>, Kazuhiro Tsuboi<sup>2</sup>, Hidekazu Matsueda<sup>2</sup>, Shohei Murayama<sup>1</sup>, Yousuke Sawa<sup>2</sup>, Yosuke Niwa<sup>2</sup>, Shoichi Taguchi<sup>1</sup>, Masamichi Nakamura<sup>3</sup>, Taro Kawasato<sup>3</sup>, Kazuyuki Saito<sup>3</sup>, Shinya Takatsuji<sup>3</sup>, Kentaro Tsuji<sup>3</sup>, Hidehiro Nishi<sup>3</sup>, Koshiro Dehara<sup>3</sup>, Yusuke Baba<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 産業技術総合研究所, <sup>2</sup> 気象研究所, <sup>3</sup> 気象庁

<sup>1</sup> AIST, <sup>2</sup> Meteorological Research Institute, <sup>3</sup> Japan Meteorological Agency

大気中 O<sub>2</sub> 濃度 ( O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ) の高精度観測は炭素循環解明の有力な手法であり、1990 年代初頭より多数の地上基地において観測が展開されているが ( e.g. Manning and Keeling, 2006 )、航空機を用いた自由対流圏における観測例は極めて限られている ( e.g. Ishidoya et al., 2012 )。そこで本研究では、神奈川県厚木基地 ( 35.45 °N, 139.45 °E ) と南鳥島 ( 24.28 °N, 153.98 °E ) 間に就航している C-130H 輸送機により採取した空気試料の ( O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> )、Ar 濃度 ( ( Ar/N<sub>2</sub> ) )、N<sub>2</sub> · O<sub>2</sub> · Ar の安定同位体比 ( 15N of N<sub>2</sub> · 18O of O<sub>2</sub> · 40Ar ) を分析し、試料の成分分別を評価・補正することで ( O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ) の実際大気中の変動を復元し、その 3 次元的な時空間変動を明らかにしたので報告する。

C-130H 輸送機による観測は月に一度の頻度で行われ、各観測において高度約 6 km の水平飛行中に 17-20 本、南鳥島への降下中に 4-7 本の計 24 本の大気試料を容積 1.7 L のチタン製容器に加圧採取した ( Tsuboi et al., 2012 )。また各月の C-130H 観測と同日には、南鳥島地上においても C-130H による大気採取と同じ時間帯 ( 正午±15 時 ) に 6 本の大気試料を採取した。採取した計 30 本の試料は気象庁において CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O および CO の各濃度を分析した後、産業技術総合研究所において質量分析計により ( O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> )、( Ar/N<sub>2</sub> )、15N of N<sub>2</sub>、18O of O<sub>2</sub> および 40Ar を分析した。なお質量分析計による分析は 2012 年 5 月以降に採取した試料について行った。

15N of N<sub>2</sub>、18O of O<sub>2</sub> および 40Ar は対流圏大気中ではほぼ一定であると考えられ、( Ar/N<sub>2</sub> ) は 10-30 per meg 程度のわずかな季節変化を示すことが知られている ( e.g. Casser et al., 2008 )。しかしながら C-130H による大気採取で得られた試料の ( Ar/N<sub>2</sub> )、15N of N<sub>2</sub>、18O of O<sub>2</sub> および 40Ar は対流圏大気中の値と有意に異なり、特に水平飛行中の試料では地上観測値と比較して ( Ar/N<sub>2</sub> ) で最大約 800 per meg もの高い値を示した。このような変動は対流圏大気の実際の変動では起こりえず、C-130H による大気採取において試料空気の成分に何らかの分別が生じていることを示している。そのため C-130H 試料の ( Ar/N<sub>2</sub> )、15N of N<sub>2</sub>、18O of O<sub>2</sub> および 40Ar 測定値の間の関係を調べたところ、いずれも熱拡散分別が生じた場合の関係 ( Ishidoya et al., 2013 ) と整合的な結果が得られた。このことは、C-130H では与圧外気が流出する機内各所の空気吹出口の一つから大気を採取しているために、空気流路の分岐による熱拡散的な成分分別 ( e.g. Bender et al., 2005 ) が生じていることを示すと考えられる。そのため ( Ar/N<sub>2</sub> ) 測定値と、実験的に確認された熱拡散分別による ( Ar/N<sub>2</sub> ) と ( O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ) の変動の関係を用いて、( O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ) 測定値に重畳している O<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> の分別を補正した。本研究による ( Ar/N<sub>2</sub> ) の測定精度は ± 5 per meg 程度であり、熱拡散分別による変動における ( Ar/N<sub>2</sub> ) / ( O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ) 比 ( \*16O16O/15N14N の比の場合 ) は約 4.5 である。従って補正に伴う誤差は ± 1 per meg 程度であり、( O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ) 観測に要求される ± 1 ppm ( ± 4.8 per meg ) の精度と比較して十分に小さいことから、本手法により実際大気中の ( O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ) の変動を再現し得ると考えられる。

補正後の ( O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ) には、地表約 6 km のいずれの高度帯においても CO<sub>2</sub> 濃度と負相関の明瞭な季節変化が見られた。また 2012 年 5 月-12 月の期間における南鳥島上空の平均的な高度分布において、大気ポテンシャル酸素 ( APO = O<sub>2</sub>+1.1xCO<sub>2</sub> ) ( Stephens et al., 1998 ) は高度の増加に伴い値が減少しており、本観測期間において南鳥島周辺海域は O<sub>2</sub> の正味の放出源であったことが示唆される。発表では各月の観測で見られた ( O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ) の特徴的な変動に関し、CO<sub>2</sub> 他との濃度との関係と後方跡線解析とを用いて変動要因を推定した結果も紹介する。本研究の補正法により、成分分別を最小化する大気採取 ( e.g. Keeling et al., 1998 ) の実施が困難な観測においても、( O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ) の高精度観測が可能になると考えられる。

キーワード: 航空機観測, 大気中 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比, 大気ポテンシャル酸素 ( APO ), O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 分別量補正法

Keywords: aircraft observation, atmospheric O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratio, Atmospheric Potential Oxygen (APO), correction method for fractionation of O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>

## 都市部における CO<sub>2</sub> 発生源の推定 : CO<sub>2</sub> 安定同位体比および CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> 濃度連続測定

### Analyses for CO<sub>2</sub> source in the urban area: measurement of stable isotope ratio of CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>

弓場 彬江<sup>1\*</sup>, 高橋 けんし<sup>2</sup>, 中山 智喜<sup>1</sup>, 松見 豊<sup>1</sup>

Akie Yuba<sup>1\*</sup>, Kenshi Takahashi<sup>2</sup>, Tomoki Nakayama<sup>1</sup>, Yutaka Matsumi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>名古屋大学 太陽地球環境研究所, <sup>2</sup>京都大学 生存圏研究所

<sup>1</sup>Nagoya University, Solar-terrestrial environmental laboratory, <sup>2</sup>Kyoto University, Research institute for sustainable humanosphere

CO<sub>2</sub> has the most effect on the global climate change because CO<sub>2</sub> has the largest positive radiative forcing (IPCC 2007). The accurate estimation of the CO<sub>2</sub> emission and loss flux are necessary to improve the prediction of the global climate change in the future, because the variations of CO<sub>2</sub> concentration substantially contributes to the variations of the global radiative forcing. CO<sub>2</sub> concentration varies due to the emission from the gasoline and natural gas combustion, biomass burning, and ecosystem respiration, the absorption due to the photosynthesis, the absorption into ocean and emission from the ocean surface. In the urban area, the variation of CO<sub>2</sub> concentration depends on the anthropogenic emission such as the fossil fuel combustion (gasoline and natural gas) and background CO<sub>2</sub> concentration mainly.

We conducted the continuous measurement of carbon and oxygen isotope ratios of CO<sub>2</sub> ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) using the infrared absorption laser spectrometer. The infrared absorption laser spectrometer can continuously measure  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  in high time resolution (10 seconds). The measurement period was from July 20 to August 10, 2012 at Nagoya University. Simultaneously, we measured the concentrations of nitrogen oxides, CO, water vapor and stable isotope ratios of water vapor ( $\delta\text{D}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ ). The variations of CO<sub>2</sub> concentrations,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  shows the contribution of the fossil fuel combustion and ecosystem respiration to the carbon cycle in the urban area.

Measured CO<sub>2</sub> concentrations and stable isotope ratios ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) show the diurnal variation in the measurement period. CO<sub>2</sub> concentrations decreased in the daytime and had a peak in the nighttime. On the other hand,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  had a peak in the daytime and decreased in the nighttime. This indicates that the variations of CO<sub>2</sub> concentration were substantially affected by the ecosystem respiration and photosynthesis in the urban area. We conducted the keeling plot analyses for  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  in the nighttime to estimate the contributions of the fossil fuel combustion, biomass burning, and ecosystem respiration. In addition of the keeling plot analyses, we estimated CO<sub>2</sub> source from the relationship between the variations of CO and CO<sub>2</sub> concentrations. CO is emitted by the fossil fuel combustion and biomass burning mainly, while, CO<sub>2</sub> generated by the fossil fuel combustion, biomass burning and ecosystem respiration. Therefore, the relationship between CO and CO<sub>2</sub> concentration shows CO<sub>2</sub> source; the larger ratios of CO to increment of CO<sub>2</sub> from the background level ( $\Delta\text{CO}_2$ ) shows the contribution of the fossil fuel combustion or biomass burning, on the other hand, the smaller ratios of CO to  $\Delta\text{CO}_2$  shows the contribution of the ecosystem respiration. We will discuss the source of CO<sub>2</sub> from the analyses of the ratios of CO to  $\Delta\text{CO}_2$  and keeling plot.

キーワード: 二酸化炭素, 安定同位体比, レーザー分光法, CO<sub>2</sub> 発生源推定, 一酸化炭素

Keywords: Carbon dioxide, Stable isotope ratio, Laser spectrometry, CO<sub>2</sub> Source estimation, Carbon monoxide

## 福江島でのMAX-DOASによるNO<sub>2</sub>測定：地上現場観測との比較検証と長期変動傾向

### NO<sub>2</sub> observed by MAX-DOAS at Fukue Island: Comparison to ground-based observations and long-term variations

金谷 有剛<sup>1\*</sup>, 入江 仁士<sup>2</sup>, 高島 久洋<sup>3</sup>, 竹谷 文一<sup>1</sup>, 駒崎 雄一<sup>1</sup>, Xiaole Pan<sup>1</sup>, 谷本 浩志<sup>4</sup>, 猪俣 敏<sup>4</sup>, 中山 智喜<sup>5</sup>, 松見 豊<sup>5</sup>  
Yugo Kanaya<sup>1\*</sup>, Hitoshi Irie<sup>2</sup>, Hisahiro Takashima<sup>3</sup>, Fumikazu Taketani<sup>1</sup>, Yuichi Komazaki<sup>1</sup>, Xiaole Pan<sup>1</sup>, Hiroshi Tanimoto<sup>4</sup>, Satoshi Inomata<sup>4</sup>, Tomoki Nakayama<sup>5</sup>, Yutaka Matsumi<sup>5</sup>

<sup>1</sup> 海洋研究開発機構地球環境変動領域, <sup>2</sup> 千葉大学, <sup>3</sup> 福岡大学, <sup>4</sup> 国立環境研究所, <sup>5</sup> 名古屋大学

<sup>1</sup>RIGC/JAMSTEC, <sup>2</sup>Chiba University, <sup>3</sup>Fukuoka University, <sup>4</sup>NIES, <sup>5</sup>Nagoya University

我々はアジア広域大気汚染の実態把握のために、2009年春から、長崎県・福江島大気環境観測施設(32.75N, 128.68E)にて、オゾン・微小エアロゾル・ブラックカーボンに加えて、MAX-DOAS法(複数仰角太陽散乱分光計測・差分吸収解析法)によるNO<sub>2</sub>, エアロゾルの計測を実施している。低仰角(3, 5, 10, 20, 30度)で得られた紫外可視波長帯のスペクトルについて、天頂(仰角90度)で得られたスペクトルを参照として解析することによって、NO<sub>2</sub>, O<sub>4</sub>(酸素分子の衝突錯体)の差分吸収度を測定する。O<sub>4</sub>の差分吸収からまず放射伝達モデルと整合的なエアロゾルの高度分布を導出し、その後NO<sub>2</sub>の対流圏鉛直カラム濃度や高度分布を導出する。福江島では、2009年5-6月、2010年3-6月にそれぞれ光解離・化学発光法とレーザー誘起蛍光法によるNO<sub>2</sub>の現場計測がなされており、それらの結果を用いて、MAX-DOASによるNO<sub>2</sub>の地上付近濃度の導出結果を評価した。いずれの期間も整合的な時間変動が見られ、サブppbレベルまでの測定妥当性が認められた。MAX-DOASの長期観測によって、2009-2012年の期間に得られたNO<sub>2</sub>の日変動・季節変動などを解析した。いずれの年も、冬季に濃度が極大となる季節変化を示すことがわかった。とくに、韓国方面から気塊が速く輸送される場合に、高濃度のNO<sub>2</sub>が記録されることがわかった。春にもそのような輸送が見られる場合があり、越境汚染に関わるオゾン生成レジームにも影響を及ぼしていることがわかった。

キーワード: 窒素酸化物, MAX-DOAS, 比較検証, 長期傾向, エアロゾル

Keywords: Nitrogen Oxides, MAX-DOAS, instrument comparison, long-term variation, aerosol

## 東アジアにおける対流圏 NO<sub>2</sub> カラム衛星データの CMAQ による再現性の評価：日変化の観点から

### An evaluation of the CMAQ reproducibility of satellite tropospheric NO<sub>2</sub> data at different local times over East Asia

入江仁士<sup>1\*</sup>, 山地一代<sup>2</sup>, 池田恒平<sup>2</sup>, 鷓野伊津志<sup>3</sup>, 板橋秀一<sup>3</sup>, 大原利真<sup>4</sup>, 黒川純一<sup>5</sup>

Hitoshi Irie<sup>1\*</sup>, Kazuyo Yamaji<sup>2</sup>, Kohei Ikeda<sup>2</sup>, Itsushi Uno<sup>3</sup>, Syuichi Itahashi<sup>3</sup>, Toshimasa Ohara<sup>4</sup>, Jun-ichi Kurokawa<sup>5</sup>

<sup>1</sup> 千葉大学, <sup>2</sup> 海洋研究開発機構, <sup>3</sup> 九州大学, <sup>4</sup> 国立環境研究所, <sup>5</sup> アジア大気汚染研究センター

<sup>1</sup>Chiba University, <sup>2</sup>JAMSTEC, <sup>3</sup>Kyusyu University, <sup>4</sup>NIES, <sup>5</sup>ACAP

二酸化窒素 (NO<sub>2</sub>) は対流圏化学において中心的な役割を果たしている。しかしながら、東アジアでは人工衛星観測とモデル計算から得られる対流圏 NO<sub>2</sub> カラム濃度が著しく異なることが報告されており、その原因解明は極めて重要である。本研究では、マルチスケール大気質モデル CMAQ を採用し、衛星観測から得られた対流圏 NO<sub>2</sub> カラム濃度の再現性を評価する。エミッションデータとして REAS Version 2 を利用した。異なる地方時で得られた衛星データ (SCIAMACHY/ENVISAT, OMI/Aura, GOME-2/Metop-A) を複合的に利用し、日変化の観点から評価を行った。評価を行う上で、公表されている衛星観測データの検証結果を考慮した。ケーススタディとして 2007 年 6 月と 12 月に着目し、CMAQ の水平解像度の影響等についての詳細な感度実験を行った。また、東アジア域のうち 12 の主要な領域を選択し、それぞれについて CMAQ と衛星データの比較を行った。2007 年 6 月について、CMAQ は対流圏 NO<sub>2</sub> カラム濃度の衛星データの値を概ね再現することが分かった。また、日変化パターンも再現することが分かった。それに対して、2007 年 12 月においては、衛星データと CMAQ の値のあいだに絶対値のみならず日変化パターンにも顕著な違いが見られた。その違いは本研究で実施したどの感度解析でも説明できなかった。この問題を解決するためには、冬季の衛星データ検証を含め、さらなる詳細な調査が必要である。

キーワード: NO<sub>2</sub>, CMAQ, 衛星データ, 日変化

Keywords: NO<sub>2</sub>, CMAQ, satellite data, diurnal variation

## 複数化学種観測による窒素酸化物排出量の推定 Multiple species constraints on surface NO<sub>x</sub> emission inversion

宮崎 和幸<sup>1\*</sup>, Henk Eskes<sup>2</sup>  
Kazuyuki Miyazaki<sup>1\*</sup>, Henk Eskes<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 独立行政法人 海洋研究開発機構, <sup>2</sup> オランダ王立気象研究所

<sup>1</sup>Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, <sup>2</sup>Royal Netherlands Meteorological Institute (KNMI)

Satellite NO<sub>2</sub>, CO, O<sub>3</sub>, and HNO<sub>3</sub> data are assimilated into a chemical transport model to estimate global surface NO<sub>x</sub> emissions and their seasonal variation in 2007. The data assimilation of data for multiple species provides comprehensive constraints on the NO<sub>x</sub> emissions by limiting model errors in NO<sub>x</sub> chemistry. The non-NO<sub>2</sub> data changed the regional and hemispheric monthly total NO<sub>x</sub> emissions by 50% and 13-29%, respectively. These large changes introduced by the inclusion of non-NO<sub>2</sub> data imply a large uncertainty in the NO<sub>x</sub> emissions inverted from NO<sub>2</sub> data only. Compared to the emission inventories, the estimated NO<sub>x</sub> emissions show enhanced seasonal variations with the maximum emissions at most of the northern mid-latitudes occurring 1-2 months earlier. An analysis of the background error covariance demonstrates that additional constraints from other chemically related species (e.g., isopren and formaldehyde) have the potential to further improve surface NO<sub>x</sub> emission analyses.

キーワード: 窒素酸化物, データ同化, 衛星観測

Keywords: NO<sub>x</sub> emission, Data assimilation, Satellite observation

## 過去25年間の成層圏CO<sub>2</sub>濃度のトレンドと年々変動 Trend and interannual variation of the stratospheric CO<sub>2</sub> in the past 25 years

菅原 敏<sup>1\*</sup>, 青木 周司<sup>2</sup>, 中澤 高清<sup>2</sup>, 石戸谷 重之<sup>3</sup>, 森本 真司<sup>4</sup>, 豊田 栄<sup>5</sup>, 本田 秀之<sup>6</sup>

Satoshi Sugawara<sup>1\*</sup>, Shuji Aoki<sup>2</sup>, Takakiyo Nakazawa<sup>2</sup>, Shigeyuki Ishidoya<sup>3</sup>, Shinji Morimoto<sup>4</sup>, Sakae Toyoda<sup>5</sup>, Hideyuki Honda<sup>6</sup>

<sup>1</sup> 宮城教育大学, <sup>2</sup> 東北大院理大気海洋センター, <sup>3</sup> 産業技術総合研究所, <sup>4</sup> 国立極地研究所, <sup>5</sup> 東京工業大学, <sup>6</sup> 宇宙科学研究所

<sup>1</sup>Miyagi Univ. of Education, <sup>2</sup>CAOS, Tohoku Univ., <sup>3</sup>AIST, <sup>4</sup>NIPR, <sup>5</sup>Tokyo Institute of Technology, <sup>6</sup>ISAS/JAXA

Systematic collections of stratospheric air samples have been carried out over Japan since 1985, using a balloon-borne cryogenic sampler. The stratospheric air samples have been collected almost once a year or two years at 11 assigned heights, ranging from the tropopause to 30 - 35 km. The air samples were analyzed for various gas concentrations, such as CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, and SF<sub>6</sub>, and their isotopes. Measurements of the stratospheric CO<sub>2</sub> concentration are one of the most promising methods to detect possible changes in the stratospheric circulation, because chemical loss and production are negligible in the stratosphere and its long-term trend in the troposphere is propagated into the stratosphere, with some time lag. Increasing trend of the CO<sub>2</sub> concentration was clearly found at heights above 20-25 km, where the CO<sub>2</sub> concentration becomes almost constant vertically. To clarify the difference of the secular CO<sub>2</sub> increases between the mid-stratosphere and the troposphere, the average values of the CO<sub>2</sub> concentration, calculated from the balloon data obtained at heights above 20-25 km, were compared with annual mean CO<sub>2</sub> concentrations at Mauna Loa (MLO) observed by NOAA/ESRL. The average increase rate of the CO<sub>2</sub> concentration in the mid-stratosphere, calculated by using a least-squares method, was 1.55(+/-0.03) ppmv/year. This value is significantly smaller than 1.73(+/-0.03) ppmv/year calculated for the same period for MLO data. Considering that the mid-stratospheric CO<sub>2</sub> concentration corresponds to the tropospheric values earlier by 4-5 years, the CO<sub>2</sub> increase rate in the stratosphere should be compared with the tropospheric values shifted by the same years. The average increase rate, thus calculated for the period 1981-2005, was 1.62(+/-0.03) for MLO data. This value is slightly smaller than those described above, due to interannual variations of CO<sub>2</sub> increase rate in the troposphere, but still larger than the stratospheric value. These facts imply that the concentration difference between the troposphere and mid-stratosphere gradually increased during the last 25 years. The interannual CO<sub>2</sub> variation in the mid-stratosphere was first discovered by our balloon measurements. The secular CO<sub>2</sub> increase in the mid-stratosphere is not monotonous, probably due to the propagation of interannual variations in tropospheric CO<sub>2</sub>, being accompanied by time delay. The CO<sub>2</sub> anomalies in the mid-stratosphere, calculated as deviations from the second order polynomial trend and then shifted by -4.5 years, are fairly correlated with those in the troposphere. Such a correlation is found especially in CO<sub>2</sub> anomalies observed in the troposphere for a few years after 1991, which is known as the Pinatubo anomaly. This result suggests that the stratospheric air age can be newly estimated from the phase shift of the interannual CO<sub>2</sub> variations.

キーワード: 二酸化炭素, 成層圏, 長期トレンド

Keywords: CO<sub>2</sub>, Stratosphere, Long-term trend

## 極成層圏雲タイプとオゾン破壊の関係

### Relationship between polar stratospheric cloud types and ozone destruction

武田 真憲<sup>1\*</sup>, 中島 英彰<sup>2</sup>, 田中 博<sup>3</sup>

Masanori Takeda<sup>1\*</sup>, Hideaki Nakajima<sup>2</sup>, Hiroshi Tanaka<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 筑波大学大学院生命環境科学研究科, <sup>2</sup> 国立環境研究所, <sup>3</sup> 筑波大学計算科学研究センター

<sup>1</sup>Graduate School of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, <sup>2</sup>National Institute for Environmental Studies,

<sup>3</sup>Center for Computational Sciences, University of Tsukuba

極成層圏雲 (PSC) は極域下部成層圏の気温が硝酸三水和物 (NAT) の凝結温度以下になると出現する雲粒子である。PSC は粒子表面上の不均一反応と粒子の重力沈降による硝酸の除去過程 (脱窒過程) によって極域春季のオゾン破壊を引き起こす。PSC は 3 つの主要なタイプ (Type Ia, Ib, II) に分類される。Type Ia は主に硝酸三水和物 (NAT) で構成される固相粒子, Type Ib は HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O で構成される過冷却三成分液滴 (STS), Type II は H<sub>2</sub>O を主成分とした氷粒子である。

一般的に、極成層圏雲の形成頻度と化学的なオゾン消失量の間には高い相関がある。しかしながら、Terao et al. (2012) は北極域冬季における平均の PSC 観測頻度が同等な 1996 年と 2000 年の平均オゾン変化率は異なっていたことを示している。この要因の 1 つとしては、PSC タイプがオゾン破壊に影響していると考えられる。したがって、本研究では PSC タイプとオゾン破壊率の関係を統計的に調査した。

PSC 観測データとして衛星 CALIPSO 搭載ライダー CALIOP の観測データを用いた。CALIOP で観測された PSC は 6 つのタイプ (Mix 1, Mix 2, Mix 2-enhanced, Ice, Wave-ice, STS) に分類される (Pitts et al. 2007, 2009, 2011)。Mix は NAT と STS が混合した PSC タイプを示す。2007 年冬季南極域と 2009/10 年冬季北極域に CALIOP で観測された PSC タイプのオゾン破壊率を衛星 Aura 搭載の MLS データを用いた衛星マッチ解析手法によって定量化した。その結果、両極域ともに PSC タイプ毎に平均オゾン破壊率が異なっていることが確認され、特に STS や Mix の平均オゾン破壊率が大きいことが示された。

さらに、PSC タイプ毎に粒子個数密度を表す後方散乱比とオゾン破壊率の関係を調査した。その結果、全ての PSC タイプにおいて後方散乱比とオゾン破壊率の間に正の相関があることが確認された。後方散乱比を独立変数とした単回帰直線を PSC タイプ毎に求めた結果、Mix PSC に対する回帰係数が最も大きかった。これは、NAT や STS を含む PSC が大規模なオゾン破壊に対して高いポテンシャルを持つことを示唆する結果であると考えられる。

キーワード: 極成層圏雲, オゾン破壊, 衛星マッチ解析, CALIPSO

Keywords: Polar stratospheric cloud, Ozone destruction, Satellite-Match technique, CALIPSO

## 春季の南極域で観測された南極ヘイズ Unusual aerosol enhancement in Antarctic troposphere during spring

原 圭一郎<sup>1\*</sup>, 林 政彦<sup>1</sup>, 矢吹 正教<sup>2</sup>, 塩原 匡貴<sup>3</sup>

Keiichiro Hara<sup>1\*</sup>, Masahiko Hayashi<sup>1</sup>, Masanori Yabuki<sup>2</sup>, Masataka Shiobara<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 福岡大学理学部, <sup>2</sup> 京都大学生存圏研, <sup>3</sup> 国立極地研究所

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

Antarctic region is isolated from the other continents with human activities. Nevertheless, high aerosol concentrations (Antarctic haze) were observed occasionally near surface at Syowa Station, Antarctica, during winter ? spring (Hara et al., JGR, 2010). Vertical distributions of the Antarctic haze were obtained in a few tethered-balloon-borne aerosol measurements and a lunched-balloon borne aerosol measurement at Syowa Station (Hara et al., ACP, 2011). Spatial features of the aerosol enhancement, however, have not been discussed well. This study aims to elucidate spatial features of aerosol enhancement (Antarctic haze) over Syowa Station by simultaneous measurements in near surface ~ upper atmosphere. Condensation particle counter (CPC), optical particle counter (OPC), and aethalometer were used to measure physical properties of aerosols near surface. Micro-pulse LIDAR (MPL) and aerosol sonde (balloon-borne OPC) were used to measure vertical distributions of aerosol particles over Syowa Station in this study. Balloon-borne aerosol measurements carried out under aerosol enhanced conditions near surface on 14 August and 6 September, 2012. High aerosol enhanced conditions near surface on 13-16 August, 2012 were observed immediately after storm condition. MPL measurements exhibited that aerosols were enhanced in ~ ca. 2.5 km on 13 - 16 August. In contrast, aerosol enhancement near surface on 5 - 7 September, 2012 appeared suddenly under the calm wind conditions. Although aerosol number concentrations near surface dropped markedly before the aerosol enhancement (00-15UT on 5 September), strong aerosol enhancement was found around 1-1.5 km since 05UT on 5 September in the MPL measurements. Although strong aerosol enhanced layer was distributed mostly in ~3km, high relative backscatter was observed occasionally in 3 ~ 4 km on 6 September. Here, we discuss aerosol features and distributions in the twice simultaneous measurements.



## 鉛化学種および同位体比による鉛排出源特定の試み Identification of Sources of Lead in the Atmosphere by its Speciation and Isotopic Composition

坂田 昂平<sup>1\*</sup>, 坂口 綾<sup>1</sup>, 谷水 雅治<sup>2</sup>, 高久 雄一<sup>3</sup>, 高橋 嘉夫<sup>1</sup>

Kohei Sakata<sup>1\*</sup>, Aya Sakaguchi<sup>1</sup>, Masaharu Tanimizu<sup>2</sup>, Yuichi Takaku<sup>3</sup>, Yoshio Takahashi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 広島大学大学院地球惑星システム学専攻, <sup>2</sup> 独立行政法人海洋研究開発機構, <sup>3</sup> 公益財団法人環境科学技術研究所

<sup>1</sup>Department of Earth and Planetary Systems Science, Hiroshima University, <sup>2</sup>Kochi Institute, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, <sup>3</sup>Institute for Environment Sciences

### 1. Introduction

Recently, chemical reactions of major elements occurred in the atmosphere have been clarified, whereas those of trace metals have not. In particular, formation processes of Pb species, which is concerned to cause a health hazard, are still unclear. The identification of species and formation process of Pb is important to evaluate the human hazards. In addition, Pb species is expected to be used as a transboundary pollution tracer, because Pb species are different depending on each emission area. In this study, Pb species in size-fractionated aerosol sample were determined by XAFS spectroscopy together with the Pb isotope ratios to identify the formation mechanisms of Pb species in aerosol.

### 2. Sampling and Analysis Methods

Size-fractionated aerosol samples were collected by a high-volume cascade impactor in Higashi-Hiroshima. Sampling period was from 9th Oct. 2012 to 23th Oct. 2012 (2 weeks). Candidates of Pb source in atmosphere, fly ash of municipal solid incinerator (MSWI), heavy oil combustion, road dust and resuspension particles on the roof, were also collected. Weathered Hiroshima-granite, which is crustal material of the sampling area, was also collected as a possible natural Pb source. Lead species were determined by X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy. Heavy metals concentrations were measured by ICP-MS. Lead isotope ratios were determined by MC-ICP-MS with Tl doping technique after appropriate treatments.

### 3. Results and Discussion

Lead species were different between coarse and fine aerosol particles. Lead species in coarse aerosol particles were  $\text{PbC}_2\text{O}_4$ ,  $2\text{PbCO}_3\text{-Pb(OH)}_2$ , and  $\text{Pb(NO}_3)_2$ . Lead sources of coarse aerosol particles can be road dust because main Pb components in road dust were  $\text{PbC}_2\text{O}_4$  and  $2\text{PbCO}_3\text{-Pb(OH)}_2$ . This result was also suggested by EFs of Cu and Sb which are good indicators of road dust. Lead nitrate in coarse aerosol, which was not contained in road dust, might be formed by chemical reaction of natural Pb with gas-phase  $\text{HNO}_3$  in the atmosphere. In contrast, Pb species of fine aerosol particles were  $\text{PbC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$ , and  $\text{Pb(NO}_3)_2$ . Major Pb sources in fine aerosol particles are fly ash of MSWI and heavy oil combustion based on the determination of Pb species in these materials examined in this study. This result was also supported by size-distributions of Cd, Ni and V.

In our presentation, the results of Pb isotopic composition will be discussed together with Pb species in aerosol samples.

キーワード: エアロゾル, 鉛化学種, 鉛同位体比, X線吸収微細構造法, MC-ICP-MS

Keywords: Aerosol, Lead species, Lead isotope, XAFS spectroscopy, MC-ICP-MS

大陸から飛来するPM2.5に含まれる重金属成分の挙動～個別粒子レーザーイオン化質量分析とフィルター採取による化学分析～  
Behavior of Heavy Metal-containing PM2.5 Transported from the Asian Continent :Single-particle MS and Chemical Analysis

秀森 丈寛<sup>1\*</sup>, 中山 智喜<sup>1</sup>, 松見 豊<sup>1</sup>, 薮下 彰啓<sup>2</sup>, 大橋勝文<sup>3</sup>, 兼保 直樹<sup>4</sup>, 伊礼 聡<sup>5</sup>, 高見 昭憲<sup>5</sup>, 吉野 彩子<sup>6</sup>, 鈴木亮太<sup>6</sup>, 湯元弥生<sup>6</sup>, 畠山 史郎<sup>6</sup>

Takehiro Hidemori<sup>1\*</sup>, Tomoki Nakayama<sup>1</sup>, Yutaka Matsumi<sup>1</sup>, Akihiro Yabushita<sup>2</sup>, Masafumi Ohashi<sup>3</sup>, Naoki Kaneyasu<sup>4</sup>, SATOSHI IREI<sup>5</sup>, Akinori Takami<sup>5</sup>, Ayako Yoshino<sup>6</sup>, Ryota Suzuki<sup>6</sup>, Yayoi Yumoto<sup>6</sup>, Shiro Hatakeyama<sup>6</sup>

<sup>1</sup> 名大 STE 研, <sup>2</sup> 京大院工, <sup>3</sup> 鹿児島大院工, <sup>4</sup> 環境研, <sup>5</sup> 産総研, <sup>6</sup> 農工大院農

<sup>1</sup>STE Lab, Nagoya Univ, <sup>2</sup>Kyoto Univ, <sup>3</sup>Kagoshima Univ, <sup>4</sup>NIES, <sup>5</sup>AIST, <sup>6</sup>TUAT

東アジア地域では、冬季から春季にかけて偏西風により黄砂や大陸で発生した大気汚染物質が輸送される。エアロゾルによる気候への影響や人体への健康被害などの観点から、東アジアから輸送され日本に到達したエアロゾル粒子の起源や変遷過程を調査することが重要である。そこで、輸送されたエアロゾル粒子の影響を考察するため、2010年春季及び冬季に長崎県福江島にて、単一エアロゾル粒子のサイズと化学成分を実時間で同時に測定できるレーザーイオン化個別粒子質量分析を用いてPM2.5のエアロゾル観測を行った。また春季にはハイボリウムサンブラによる化学組成分析、ACMS、TEOM、微量ガス分析を併用し集中観測を行った。本発表では、健康被害に影響を及ぼす鉛を含むエアロゾルに注目し解析した結果を報告する。

春季36日間の観測で約9万個の、冬季12日間で約3万個の陽イオン質量スペクトルを取得し、そのうちの鉛イオン(Pb)を含む質量スペクトルは全体の2-4%を占めた。鉛を含むエアロゾルはカリウム、鉄、亜鉛などと内部混合していることがわかった。質量スペクトルパターンから分類すると4つの粒子タイプに分けることができた。その中でカリウム、鉄、亜鉛と内部混合した石炭燃焼由来と推測できる粒子タイプが最も多く40-60%程度を占めた。その他、石油燃焼由来と考えられるバナジウムを含むものは10-17%、産業廃棄物燃焼由来と考えられる錫を含むものは2.5-10%を占めた。土壌由来と考えられるアルミニウムやカルシウムと内部混合した粒子タイプは、18-30%を占めた。後方流跡線解析から中国大陸からの気塊が訪れたとき、含鉛エアロゾルの飛来が増加することが分かった。バナジウム以外の含鉛エアロゾルの経時変化は、黄砂の成分である酸化ケイ素類(SiO<sub>3</sub>)の経時変化とよい一致を示した。これらのことから、飛来した含鉛エアロゾルの40-70%は人為的に発生し、中国大陸から輸送されてきたと考えられる。

キーワード: PM2.5, 長距離輸送, 個別レーザーイオン化質量分析計, 含重金属エアロゾル

Keywords: PM2.5, long-range transport, single-particle laser ionization mass spectrometer, Heavy metal-containing aerosols

## 火山起源エアロゾル中の鉄の溶解性および化学種の解析 Solubility of iron in aerosols of volcanic origin with iron speciation analysis

宮原 彩<sup>1\*</sup>, 高橋 嘉夫<sup>1</sup>, 古谷 浩志<sup>2</sup>, 植松 光夫<sup>2</sup>

Aya Miyahara<sup>1\*</sup>, Yoshio Takahashi<sup>1</sup>, FURUTANI, Hiroshi<sup>2</sup>, Mitsuo Uematsu<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻, <sup>2</sup> 東京大学大気海洋研究所

<sup>1</sup>Department of Earth and Planetary Systems Science, Graduate School of Science, Hiroshima University, <sup>2</sup>Atmosphere and Ocean Research Institute, The University of Tokyo

In high nutrient low chlorophyll (HNLC) region, which covers 20% of the world oceans, growth of phytoplankton is limited by iron (Fe) concentration (Martin and Fitzwater, 1988). It has been suggested that aerosols can be an important supply source of Fe to the HNLC region. The solubility in ocean of Fe in aerosols, in turn, depends on its chemical species, but the Fe species in the aerosols have not been fully clarified. Therefore, the aim of this study is to determine the Fe chemical species and its solubility in aerosols of various sources. In particular, there have been few studies on the Fe speciation and solubility in aerosols of volcanic origin. Thus, marine aerosol samples of volcanic origin were examined in this study. The aerosol samples were collected from the Northwestern Pacific during research cruise of Hakuho-Maru (KH-08-2) in summer in 2008. As a result of backward trajectory analysis for the sample (Leg.1-5) when high sulfate concentration was detected, it was suggested that the aerosol samples was supplied from the Okmok volcano in the Aleutian Islands of Alaska as volcanic ashes. Hence, the volcanic ashes (< 20, 20-32, and 32-250 micron) of Okmok volcano received from Alaska Volcano Observatory were also studied as well as yellow dusts (CJ-1, CJ-2, and Gobi Kosa Dust) for comparison.

The Fe/Al ratio in the Leg.1-5 sample was identical to that of the volcanic ash sample, showing that the aerosols collected during the Leg.1-5 is supplied from the eruption of the Okmok volcano, which reinforces the suggestion by the backward trajectory analysis. Sulfur K-edge XANES showed that sulfide originally contained in the volcanic ash changed into sulfate possibly due to the alteration during the transport to the Northwestern Pacific. Iron K-edge XANES analysis showed Leg.1-5 contained ferrihydrite (60%), magnetite (28%), and iron(II) sulfate (12%), whereas volcanic ashes (< 20 micron) contained augite (57%), fayalite (25%), and pyrite (18%). CJ-1 and CJ-2 contained illite, ferrihydrite, and chlorite, while Gobi Kosa Dust contained illite, ferrihydrite, and hematite. In addition, the average valence of Fe determined by pre-edge fitting of Fe K-edge XANES showed that the ratio of ferric iron of Leg.1-5 (average valence of Fe = 2.4) is higher than that of volcanic ashes (average valence of Fe = 2.1). These results showed aerosols of volcanic origin released into the atmosphere were altered and oxidized while being transported.

The total Fe concentration (T-Fe) in samples after acid decomposition and the dissolved Fe concentration (D-Fe) in samples extracted by MQ water or simulated seawater (pH 8) were determined by ICP-AES. The Fe solubility ( $Fe_s$ ) here was defined as the percentage of Fe released in the solution after 24 h:  $Fe_s$  (%) = (D-Fe/T-Fe) x 100. The results showed that the solubility to seawater ( $Fe_s$ -SW) of Fe contained in the aerosol samples of volcanic origin is larger than that of yellow dusts by a factor of more than 1000. Generally speaking, Fe solubility depends on the valence of Fe, that is, the solubility decrease with the increase in the ratio of ferric iron for ferrous iron. In this study, however, the Fe solubility of the aerosol samples is higher than that of volcanic ashes mainly due to the formation of iron(II) sulfate, highly soluble species, as shown in the XAFS spectra. This is why volcanic ashes which originally contained insoluble Fe changed into the aerosols with high soluble Fe content.

Although the average emission of fine volcanic ash (176-256 Tg/yr; Durant et al., 2010) into the atmosphere is less than that of annual terrigenous dust load (1000-3000 Tg/yr; Tegen and Schepanski, 2009) by a factor of 1/10, the soluble Fe content in the aerosols supplied as volcanic ashes cannot be underestimated due to the very high soluble Fe content in the aerosols of volcanic origin.

Keywords: Fe, speciation, solubility, aerosol, volcanic ash, dust

## 西部北大西洋で採取した海洋エアロゾル中の有機エアロゾルの組成と濃度分布 Molecular distributions of organic aerosols collected over the western North Atlantic

河村 公隆<sup>1\*</sup>, 小野かおり<sup>1</sup>, 立花英里<sup>1</sup>, トリシュ クイン<sup>2</sup>  
Kimitaka Kawamura<sup>1\*</sup>, Kaori Ono<sup>1</sup>, Eri Tachibana<sup>1</sup>, Trish Quinn<sup>2</sup>

<sup>1</sup>北海道大学低温科学研究所, <sup>2</sup>NOAA PMEL

<sup>1</sup>Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, <sup>2</sup>NOAA PMEL

2012年8月20日から27日の期間中に、NOAA R/V Ronald H. Brownの研究航海(ボストンからバーミューダ島、WACS for Western Atlantic Climate Study)にて、ハイボリュームサンプラーと石英フィルターを用いて、海洋エアロゾル試料(n=5)を採取した。OC/EC炭素計、イオンクロマトグラフ、GC/FID、GC/MSを用いてエアロゾル試料を分析し、それぞれ、有機炭素(OC)・元素炭素(EC)、主要無機イオン、低分子ジカルボン酸・ケト酸・ $\alpha$ -ジカルボニル、糖類・SOAトレーサー・脂肪酸などを測定した。有機炭素(OC)濃度(範囲、0.19-1.89  $\mu\text{g m}^{-3}$ )は、米国東海岸から外洋に向けて、急激に減少した。EC濃度(0.000-0.001  $\mu\text{g m}^{-3}$ )は全ての試料で低い値を示した。Na+濃度(0.61-2.2  $\mu\text{g m}^{-3}$ )は、外洋で高い値を示したのに対し、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度(1.5-2.0  $\mu\text{g m}^{-3}$ )は、全試料で高い値であった。また、シュウ酸を主成分とする低分子ジカルボン酸(C2-C12)を検出し、その濃度(32-340 ng m<sup>-3</sup>)は沿岸域から外洋にかけて減少することがわかった。更に、レボグルコサンなどバイオマス燃焼のトレーサー、イソブレン SOA (Secondary Organic Aerosol) トレーサー、モノテルペン SOA トレーサー、花粉(sucrose, fructose)および菌類(arabitol, mannitol, trehalose)のトレーサーである糖化合物も検出した。それらの濃度も、陸に近い海域で高く、外洋で低い傾向を示した。高等植物由来の高分子脂肪酸(C20-C30)も、同様の傾向を示した。

キーワード: 海洋エアロゾル, 有機物, 低分子ジカルボン酸, SOA トレーサー, バイオマス燃焼トレーサー, 花粉・孢子トレーサー

Keywords: marine aerosols, organic compounds, LMW dicarboxylic acids, SOA tracers, Biomass burning tracers, pollen and fungal spore tracers

## 化学イオン化質量分析法を用いたイソプレンのオゾン酸化による二次有機エアロゾル生成機構の考察

### Investigation on the SOA formation mechanism in isoprene ozonolysis by chemical ionization mass spectrometry

猪俣 敏<sup>1\*</sup>, 廣川 淳<sup>2</sup>, 坂本 陽介<sup>2</sup>, 谷本 浩志<sup>1</sup>, 佐藤 圭<sup>1</sup>, 奥村 智憲<sup>3</sup>, 東野 達<sup>3</sup>

Satoshi Inomata<sup>1\*</sup>, HIROKAWA, Jun<sup>2</sup>, Yosuke Sakamoto<sup>2</sup>, Hiroshi Tanimoto<sup>1</sup>, Kei Sato<sup>1</sup>, OKUMURA, Motonori<sup>3</sup>, TOHNO, Susumu<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 国立環境研究所, <sup>2</sup> 北海道大学大学院地球環境科学研究院, <sup>3</sup> 京都大学大学院エネルギー科学研究科

<sup>1</sup>National Institute for Environmental Studies, <sup>2</sup>Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University, <sup>3</sup>Graduate School of Energy Science, Kyoto University

イソプレンは大気中に放出される揮発性有機化合物 (VOC) の中で最も多く放出され、大気中での酸化過程を通して多くの二次有機エアロゾル (SOA) を生成する。イソプレンの酸化過程には3種類考えられる。その1つはOHラジカルとの反応であるが、日中で主要な酸化過程であり、これまで様々な研究グループによりSOA収率や生成機構について調べられている。2つ目がNO<sub>3</sub>との反応であるが、これは夜間に主に起きる。3つ目がオゾンとの反応であるが、SOA収率は他の酸化過程より小さいことが知られているが、オゾン反応は、昼夜問わず起こりえ、他の酸化過程と相互に作用しうると考えられるので、オゾン反応を理解しておくことは重要と考える。また、SOAは、気候変動、大気質、人の健康に影響を及ぼすと考えられており、その影響を定量的に評価していくには、(1) VOCの大気酸化過程で生成する半揮発性の有機化合物の特定、(2) その半揮発性有機化合物 (SVOC) のガス相・粒子相分配、(3) SOA中の成分の把握及び粒子内での変質、などの知見が必要と考えられている。そこで我々は、イソプレンのオゾン酸化で生成する気相・粒子相の半揮発性の有機化合物の生成物を化学イオン化質量分析法を用いて検出することで、イソプレンのオゾン酸化によるSOA生成機構解明を目指した。

実験は、国立環境研究所のスモッグチャンバー内 (内容積6m<sup>3</sup>) で、イソプレンとオゾンを反応させ行った。イソプレン、オゾンの初期濃度はそれぞれ2ppmv、4ppmvとし、反応生成物を陽子移動反応質量分析法 (PTR-MS) で検出した。また、2時間反応させた後、生成したSOAをPTFEフィルターに捕集して、そのフィルターをPTR-MS装置のインレット部分に配置し、フィルターホルダーごと、25 から85 まで段階的に温度を上げ、揮発してくる有機成分をPTR-MSで検出した。本反応系では、OHラジカルが再生するため、OH捕捉剤なしの場合とOH捕捉剤としてCO、シクロヘキサンを添加した同様の実験を行った。また、生成物の帰属のため、負イオン化学イオン化質量分析法 (NI-CIMS) でも、同様の実験を行った。本実験は、北海道大学で、1m<sup>3</sup> のテフロン製バックで、スモッグチャンバー実験と同じ条件で行った。

NI-CIMSで得られた気相生成物は、クリーギー中間体 (CH<sub>2</sub>OO、分子量46) が酸化生成物のギ酸、メタクリル酸、ピルビン酸に複数付加したオリゴマーで帰属された。生成したオリゴマーはヒドロペロキサイドであるので、PTR-MSでは有機化合物Mに陽子が付加した[M+H]<sup>+</sup>が検出されるが、ヒドロペロキサイドの場合、[M+H]<sup>+</sup>からH<sub>2</sub>Oが抜けたイオンが強く見られていると考えられるため、その補正をしてみると、NI-CIMSの結果と良く一致することがわかった。一方、粒子相成分を分析してみると、NI-CIMSでは気相と同様の生成物が見られたため、カルボン酸にクリーギー中間体が付加したオリゴマーが粒子成分と考えられ、これらが気相・粒子相の両方に見られたことから、SOA生成の鍵を握る化合物であるがわかった。粒子相成分のPTR質量スペクトルには、NI-CIMSで見つかったオリゴマー以外のシグナルも検出された。それらは30や70の間隔があることを見出し、これらはホルムアルデヒド、メタクロレインの分子量に相当することから、アルコールとこれらアルデヒドが反応して生成するヘミアセタールと考えられた。これらのシグナルは粒子相でしか見られなかったことから、粒子相での反応で生成していると考えられた。また、気相・粒子相で質量スペクトルを取得したので、それらを定量化することで、気相・粒子相の分配を質量数ごとに見積もることができた。その値を用いると、平衡を仮定すると、飽和蒸気圧を見積もることができ、検出されたオリゴマー、ヘミアセタールはおおよそ10<sup>-4</sup> Torrの飽和蒸気圧であることが見積もられた。これはSOA収率曲線を揮発性の異なる4つの生成物を仮定したモデルでフィットして得られた結果と整合した。

キーワード: イソプレン, オゾン分解, 化学イオン化質量分析法, 陽子移動反応質量分析計, 二次有機エアロゾル, クリーギー中間体

Keywords: isoprene, ozonolysis, chemical ionization mass spectrometry, proton transfer reaction mass spectrometer, secondary organic aerosol, Criegee intermediate

## エチレンのオゾン酸化反応における気相及び粒子相の負イオン化学イオン化質量分析計を用いた成分分析

### Analysis of gas and particle phase products in the ethylene ozonolysis using negative ion chemical ionization mass spect

坂本 陽介<sup>1\*</sup>, 廣川 淳<sup>1</sup>, 猪俣 敏<sup>2</sup>

Yosuke Sakamoto<sup>1\*</sup>, HIROKAWA, Jun<sup>1</sup>, Satoshi Inomata<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 北海道大学大学院地球環境科学研究科, <sup>2</sup> 国立環境研究所地球環境研究センター

<sup>1</sup>Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University, <sup>2</sup>Center for Global Environmental Research, National Institute for Environmental Science

オゾン - アルケン反応は都市域の大気汚染プロセスで重要であり、オゾンとアルケン両方の重要な消失過程である。また、オゾン - アルケン反応はクリーギー中間体と呼ばれる反応性の比較的高い中間体を生成し、その一部が分解することにより OH、HO<sub>2</sub>、RO<sub>2</sub> などのラジカル種を生成することが報告されている。特にオゾン - アルケン反応による OH 生成は夜間の大気 OH の重要な生成源となることが報告されている。更に、オゾン - アルケン反応が二次有機エアロゾル (SOA) を生成する事も報告されている。しかし、その重要性にもかかわらず、クリーギー中間体の反応の詳細を始めとして、オゾン - アルケン反応には未だ不明な点が多い。エチレンは最も単純な構造を持つアルケンであり、石油化学工業において広く基礎原料として用いられ、大きな大気への放出量をもつ揮発性炭化水素化合物の一つである。しかし、エチレンでさえ、他のアルケンと同様、そのオゾン酸化過程は十分に理解されていない。

負イオン化学イオン化質量分析法 (negative ion chemical ionization mass spectrometry, NI-CIMS) はカルボン酸、ヒドロペルオキシドなどの有機化合物を少ないフラグメントで選択的かつ高感度に測定することのできる手法である。そこで、本研究ではエチレン - オゾン反応の理解を進める目的で、テフロンバッグを用いた室内実験において NI-CIMS を反応生成物分析に応用した。

エチレン - オゾン反応の気相生成物分析を行ったところ、ギ酸やヒドロペルオキシメチルホルム酸 (hydroperoxymethyl formate) などの過去に報告例のある化学種が観測された。加えて、クリーギー中間体をユニットとしてオリゴマー化したヒドロペルオキシドが観測された。エチレンのオゾン酸化において SOA の生成が確認されたため、NI-CIMS を用いた粒子相成分分析も行った。粒子相成分としても、クリーギー中間体をユニットとしてオリゴマー化したヒドロペルオキシドが観測された。これは、気相で生成したオリゴマーが粒子相に取り込まれたものであると考えられる。また、気相では観測されなかったピークも多数観測され、粒子相での反応が示唆された。

一方、クリーギー補足剤としてメタノールを添加し、エチレンのオゾン酸化反応を調べたところ、SOA の生成と、気相のオリゴマー生成が大きく抑制されることが観測され、クリーギー中間体がオリゴマーと SOA 生成に大きく寄与することが明確に示された。本研究の結果から、オリゴマーの生成機構として、ヒドロペルオキシドとクリーギー中間体の反応により長鎖のヒドロペルオキシドを生成し、そこに更に逐次的にクリーギー中間体が付加する反応機構を提案した。

キーワード: オゾン分解, エチレン, SOA, ヒドロペルオキシド, オリゴマー化反応

Keywords: ozonolysis, ethylene, SOA, hydroperoxide, oligomerization

## 電子顕微鏡を使ったすす粒子の混合状態

### Mixing states of soot particles from transmission electron microscopy: their mixing state, size, shape, and composition

足立 光司<sup>1\*</sup>, 財前 祐二<sup>1</sup>, 五十嵐 康人<sup>1</sup>

Kouji Adachi<sup>1\*</sup>, ZAIZEN, Yuji<sup>1</sup>, Yasuhito Igarashi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 気象研究所

<sup>1</sup> Meteorological Research Institute

Mixing state, size, shape, and composition of atmospheric aerosol particles influence their climate and health effects. Transmission electron microscopy (TEM) can magnify the particles and reveal the internal structures at a single particle scale. We study aerosol particles collected from urban mountain sites in Japan. In this study, we focused on soot particles and their mixing states, shape, size, and compositions of the coating materials, if any, since they absorb light and have great influence on the climate.

Together with scanning transmission electron microscopy (STEM), which is one of the technique of TEM, and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), which measures the composition of interest within TEM, we analyze the compositions and mixing states of soot particles as well as elemental distribution within individual particles. We use the STEM-EDS system that automatically measures sizes, shape factors, and compositions of all aerosol particles within a field of view (~300 particles). The results suggest that ~75% of soot particles were coated (internal mixture) at the mountain site (remote area) and the larger aerosol particles include the more soot particles. At the mountain site, soot particles were mostly coated by ammonium sulfate. On the other hand, soot particles from urban site were coated by both organic aerosol and sulfate, and the ratio varied depending on the time of the day. These data are useful to understand the optical properties, atmospheric lifetime, and climate effects of soot particles and to improve climate modeling.

キーワード: エアロゾル, 電子顕微鏡

Keywords: aerosol, electron microscope

## 名古屋で観測された炭素質エアロゾルの光吸収特性 Light absorption properties of carbonaceous particles in Nagoya

中山 智喜<sup>1\*</sup>, 池田 裕香<sup>1</sup>, 瀬戸口 義貴<sup>2</sup>, 澤田 祐希<sup>1</sup>, 川名 華織<sup>2</sup>, 持田 陸宏<sup>2</sup>, 松見 豊<sup>1</sup>

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

<sup>1</sup> 名古屋大学太陽地球環境研究所・理学研究科, <sup>2</sup> 名古屋大学環境学研究科

<sup>1</sup>Solar-Terrestrial Environment Laboratory and Graduate School of Science, Nagoya University, <sup>2</sup>Graduate 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の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) 粒子は大気中で、硫酸塩や有機物に被覆されると、被覆成分がレンズとして働き、光吸収量が増加 (レンズ効果) すると予想されている (Bond ら [2006] 他)。また、紫外から短波長可視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 (中山 [2012] 他)。しかしながら、従来のフィルター吸収法では、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光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。

観測は、2011年8月および2012年1月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, 300 (夏季) もしくは25, 300, 400 (冬季) に変化させて測定を行った。PASS-3装置を用いて、405, 532 および781 nm における、吸収および散乱係数を測定した。また、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、CO やCO<sub>2</sub> 等の気相成分の測定も行った。

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300 (もしくは400) に加熱すると、BCを被覆しているOCや無機塩の大部分は揮発すると考えられるため、781 nm ではOCによる光吸収はないと仮定すると、室温と加熱時の吸収係数の比から、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、レンズ効果による光吸収量の増大は、夏季冬季ともに10%以下と小さいことがわかった。本研究の結果は、最近Cappaら[2012]により報告された米国カリフォルニアでの観測結果と整合的であり、レンズ効果による光吸収の増大は、コア・シェルMie散乱理論から予想される結果に比べて小さいことが示唆された。一方、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、夏季においては、300 で揮発するOCの光吸収の寄与は5%以下とほとんどないのに対し、冬季には、300(400) で揮発するOCの光吸収が、 $12 \pm 9(20 \pm 12)$  %と有意な寄与を有することが分かった。また、CO/CO<sub>2</sub> 比が大きいときに、OCの質量吸収断面積が大きくなる傾向が見られたことから、暖房の使用や野焼きなどに伴う不完全燃焼過程により排出されたOCが、観測された光吸収に寄与している可能性が示唆された。

### 文献

Bond et al., J. Geophys. Res., 111, D202011 (2006).

Cappa et al., Science, 337, 1078-1081 (2012).

中山智喜, エアロゾル研究, 27, 13-23 (2012).

キーワード: エアロゾル光学特性, 実大気観測, ブラックカーボン, レンズ効果, ブラウンカーボン, 気候変動

Keywords: Aerosol optical properties, Ambient measurement, Black carbon, Lensing effect, Brown carbon, Climate change



## 黒色炭素の変質と長距離輸送：化学・エアロゾル気候モデルを用いた全球シミュレーション

### Aging and long-range transport processes of black carbon: global simulation with a chemistry-aerosol climate model

須藤 健悟<sup>1\*</sup>, 和田 明久<sup>1</sup>, 竹村 俊彦<sup>2</sup>

Kengo Sudo<sup>1\*</sup>, Akihisa Wada<sup>1</sup>, Toshihiko Takemura<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 名古屋大学大学院環境学研究科, <sup>2</sup> 九州大学応用力学研究所

<sup>1</sup>Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, <sup>2</sup>Research Institute for Applied Mechanics, Kyushu University

現状の全球エアロゾルモデルでは、黒色炭素（BC）の疎水性から親水性への変質過程や降水除去過程の取り扱いに大きな不確実性が存在し、概して、極域など遠隔地域でのBC濃度を大きく過小評価する傾向にある（IPCC/ACCMPのモデル間相互比較など）。その結果、BCの大気加熱による気候影響についても依然として大きな不確実性が残存している（Kerr, Science, 2013）。本研究では、全球化学・エアロゾルモデルMIROC-ESM-CHEMを用いて、BC全球シミュレーションの改良を行い、BCの放射強制力推定の見直しを行った。これまでの研究（須藤ら、2011）により、硫酸によるBC表面の被覆過程を表現する簡易的な変質スキーム（Liu et al., 2011）が導入され、南極・昭和基地におけるBCの濃度や季節性を再現することに成功している。しかしながら、この方法では、北極域を含む北半球高緯度域で、観測されたBC濃度や季節性をうまく再現できていないことが確認された。本研究では、BCの変質過程として、硫酸ガスだけでなく、揮発性炭化水素類（VOCs）の酸化に伴う有機成分も考慮し、これらの凝縮によるBC表面の被覆を陽に計算するスキームを導入した。さらに、雪氷面上への沈着過程や、降水除去過程（CCN活性度）およびBCのエミッションの季節性などについても改良を行った。この結果、北極域についても、定量的にも観測に近いBCの濃度・季節性が計算されることが確認された。北極域のBCについては、冬季～春季では化石燃料燃焼が、夏季ではシベリア域のバイオマス燃焼が、それぞれ主要な起源であることが、本モデル計算により示された。また、改良されたモデルにより推定されたBCの全球平均放射強制力は  $0.83 \text{ W m}^{-2}$  となり、改良前のモデルによる推定値  $0.41 \text{ W m}^{-2}$  や、IPCCのモデル平均値に比べて、BCが実際には約2倍の強さの加熱効果を及ぼしている可能性が示唆された。

キーワード: 黒色炭素, スス, 変質, 長距離輸送, 放射強制力, 全球モデル

Keywords: black carbon, soot, aging, long-range transport, radiative forcing, global model

## 3次元タグモデルを用いた西太平洋域におけるブラックカーボンの季節変動と発生源寄与

### Seasonal variations of Asian black carbon outflow to the Pacific using a tagged three-dimensional model

松井 仁志<sup>1\*</sup>, 小池 真<sup>1</sup>, 近藤 豊<sup>1</sup>, 大島 長<sup>2</sup>, 茂木 信宏<sup>1</sup>, 金谷 有剛<sup>3</sup>, 高見 昭憲<sup>4</sup>, Martin Irwin<sup>1</sup>

Hitoshi MATSUI<sup>1\*</sup>, Makoto Koike<sup>1</sup>, Yutaka Kondo<sup>1</sup>, Naga Oshima<sup>2</sup>, Nobuhiro Moteki<sup>1</sup>, Yugo Kanaya<sup>3</sup>, Akinori Takami<sup>4</sup>, Martin Irwin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科, <sup>2</sup> 気象研究所, <sup>3</sup> 海洋研究開発機構, <sup>4</sup> 国立環境研究所

<sup>1</sup>University of Tokyo, <sup>2</sup>Meteorological Research Institute, <sup>3</sup>Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, <sup>4</sup>National Institute for Environmental Studies

The Community Multiscale Air Quality model with a source and process tagged method (CMAQ/PASCAL) was used to understand source regions and types (anthropogenic (AN) and biomass burning (BB)) of Asian black carbon (BC) outflow to the Pacific during 2008 - 2010. The model calculations generally reproduced absolute concentrations and temporal (seasonal, monthly, and day-to-day) variations of BC mass concentrations observed by both surface and aircraft measurements in outflow regions in East Asia. These model calculations show that both the total eastward flux and transport efficiency (fractions transported from sources) of BC are the highest during spring (26 kg s<sup>-1</sup> and 33% at 150E) and the lowest during summer (8 kg s<sup>-1</sup> and 20% at 150E). These seasonal variations of Asian BC outflow are generally controlled by transport patterns (monsoons, frontal passages, and convection) and emissions from the following three sources: (1) AN emissions from China (China AN), (2) BB emissions from Southeast Asia and South China (SEA BB) during February - April, and (3) BB emissions from Siberia and Kazakhstan (Siberia BB) during April - July. In our calculations, China AN dominates the total eastward BC flux on period average (61%, 17%, and 6% from China AN, Siberia BB, and SEA BB, respectively, at 150E). On the other hand, SEA and Siberia BB account for 30 - 50% of the total eastward BC flux (150E and 175E) during spring and summer, and they intensify seasonal contrast of Asian BC outflow flux. BC from Siberia BB is also found to be transported to the Pacific more efficiently than that from other sources. Although the amounts of BB emissions are currently highly uncertain, our results suggest that the control of Siberia BB will be important in terms of the trans-boundary transport of BC to the Pacific, North America, and the Arctic.

キーワード: ブラックカーボン, 領域3次元モデル, タグモデル, 東アジア, 発生源寄与, バイオマス燃焼

Keywords: black carbon, regional three-dimensional model, tag model, East Asia, source contribution, biomass burning

## 春季東アジア域におけるブラックカーボンの上方輸送過程 (A-FORCE 航空機観測) Vertical transport mechanisms of black carbon over East Asia in spring during the A-FORCE aircraft campaign

大島 長<sup>1\*</sup>, 小池 真<sup>2</sup>, 近藤 豊<sup>2</sup>, 松井 仁志<sup>2</sup>, 茂木 信宏<sup>2</sup>, 中村 尚<sup>3</sup>, 竹川 暢之<sup>3</sup>, 北 和之<sup>4</sup>

Naga Oshima<sup>1\*</sup>, Makoto Koike<sup>2</sup>, Yutaka Kondo<sup>2</sup>, Hitoshi MATSUI<sup>2</sup>, Nobuhiro Moteki<sup>2</sup>, Hisashi Nakamura<sup>3</sup>, Nobuyuki Takegawa<sup>3</sup>, Kazuyuki Kita<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 気象研究所, <sup>2</sup> 東京大学大学院理学系研究科, <sup>3</sup> 東京大学先端科学技術研究センター, <sup>4</sup> 茨城大学理学部

<sup>1</sup>Meteorological Research Institute, <sup>2</sup>Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo, <sup>3</sup>Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo, <sup>4</sup>Faculty of Science, Ibaraki University

ブラックカーボン (BC) エアロゾルは太陽放射を効率的に吸収し、大気を加熱し、また氷床等の融解を促進することにより、地球の放射収支に大きな影響を及ぼす。大気境界層から自由対流圏への BC の上方輸送過程は、BC の広域的な空間分布および加熱源分布を決定する。従って BC の上方輸送過程を理解することは、エアロゾルの気候影響を評価する上で非常に重要であるが、その理解は未だ不十分である。これらの点を解明するために、2009 年 3-4 月に A-FORCE (Aerosol Radiative Forcing in East Asia) 航空機観測が黄海・東シナ海上空で実施され、計 120 回の BC の鉛直分布が高度 0-9 km において測定された。本研究では、A-FORCE 航空機観測と領域三次元化学輸送モデル (WRF-CMAQ) を組み合わせることで、春季東アジア域における BC の上方輸送過程とその輸送経路を理解することを研究目的とした。

既存の CMAQ モデルはエアロゾルの湿性沈着過程の取り扱いで、雲底下と雲中での降水に伴うエアロゾルの除去過程の違いを区別しない。本研究ではこれらの除去過程の違いを区別するようなモデルへと改良した。本研究では、水平解像度 81km × 81km、鉛直 21 層の東アジア領域においてモデル計算を実施し、2009 年 3-4 月の計算結果を使用した。またモデル計算において、湿性沈着過程の有無の差から、BC の輸送効率 (湿性沈着過程に伴い大気中から除去されずに残った BC の比率) の推定も行った。

航空機で観測された空気塊に対して、モデル計算結果と観測結果との比較を行った。その結果、モデルは観測された BC 濃度を自由対流圏中で過大評価したが、相対的な高度分布の変化をよく再現した。またモデルは、観測から推定した BC の輸送効率の高度分布や BC の降水による除去の傾向を良い精度で再現した。

検証されたモデル計算結果を用いて、春季東アジア域 (2009 年 3 月 20 日 - 4 月 30 日) における BC の輸送過程について調べた。大気境界層内 (高度 700hPa 以下) における BC の水平質量フラックスを調べたところ、中国華北域と中国華中内陸域 (山岳地帯付近) において、顕著な水平フラックスの収束がみられた。高度 700hPa 面における BC の上向き質量フラックスを調べたところ、水平フラックスが収束していた華北域と華中内陸域において、上向きフラックスの極大値がみられた。これらの上向きフラックスを平均項 (40 日間平均) と擾乱項 (40 日間平均からの偏差) とに区別して解析をした結果、華北域の上方輸送では擾乱項が卓越し、華中内陸域の上方輸送では平均項が卓越した。中国華北域では主に低気圧活動に伴い BC が上方輸送されていたのに対し、華中内陸域では主に地形性の上昇流と積雲対流活動に伴い BC が上方輸送されていたことが明らかとなった。また、BC の湿性沈着量は、華中内陸域の上方輸送域において最大であった。下層における水蒸気の供給によって引き起こされる降水活動の緯度方向の違いが、BC の空間分布や輸送効率を決定する上で重要な役割を果たしていたことが示唆された。

東経 140 度面における BC の東向き質量フラックスについて調べた結果、中緯度域 (北緯 35-50 度) の下部対流圏中と亜熱帯域 (北緯 20-35 度) の中部対流圏中において、東向きフラックスの極大値がみられた。本研究期間中では、中国北部で排出され華北域で上方輸送された BC が主に下部対流圏中で東方へ輸送されていたのに対し、中国南部や南アジアで排出され華中内陸域で上方輸送された BC が主に中部対流圏中で東方へ輸送されていたことが明らかとなった。

キーワード: エアロゾル, ブラックカーボン, 物質輸送, 湿性沈着, 東アジア, 領域エアロゾルモデル

Keywords: Aerosol, Black carbon, Transport, Wet deposition, East Asia, Regional-scale aerosol model

## コロナ(光冠)画像を用いたチェンバー内の雲粒粒径の高精度測定

### Corona-imaging colorimetric method for accurate measurement of the size of water droplets in an expansion chamber

青木 大佳<sup>1\*</sup>, 茂木 信宏<sup>1</sup>, 近藤 豊<sup>1</sup>

Hiroka Aoki<sup>1\*</sup>, Nobuhiro Moteki<sup>1</sup>, Yutaka Kondo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科

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

Expansion chamber を用いた実験により、雲粒の生成・成長に関するエアロゾルと雲の微物理過程を検証するためには、チェンバー内で凝縮成長する雲粒集団の粒径を正確かつ高精度で測定することが極めて重要である。本研究では、雲粒集団に白色光を照射することで生成するコロナ(光冠)の画像を用いて、雲粒の粒径を高精度で測定する新しい手法(CIC: Corona-Imaging Colorimetry)を開発したので報告する。本手法ではコロナをデジタルカメラにより撮影し、撮像から抽出したRGB値を色を表現する標準パラメータ(三刺激値)に変換する。この測定値とMie理論を用いたモデル計算結果を比較することにより、雲粒の粒径を推定する。

本手法の評価実験では、水槽に懸濁した粒径既知のポリスチレンラテックス粒子に対して、2%以下の確度で粒径を推定できることが確認された。チェンバー内で凝縮成長する雲粒粒径の時間変化についても測定できることが確認された。本手法は技術的にシンプルであり、粒径が10 μm以上の雲粒に対して凝縮成長のある瞬間毎の粒径を正確に測定できる。そのような点において、レーザー光源を含む特別に設計された光学系を必要とし、ある瞬間の粒径を推定するためにそれまでに経た凝縮成長過程のすべてを追跡する必要のあるConstant Angle Mie Scattering (CAMS) methodよりも優れている。

発表では、この粒径推定手法の理論的側面、色の定量的取り扱いの詳細を議論する。

キーワード: コロナ(光冠), 雲粒, 粒径測定, チェンバー, 凝縮

Keywords: Corona, Cloud Droplets, Sizing, Chamber, Condensation

## 下層大気鉛直安定度とエアロゾルの雲物理への影響：東シナ海における雲粒子濃度の増大メカニズム

### Influences of near-surface stratification for aerosol impact on clouds over the East China sea

小池 真<sup>1</sup>, 竹川 暢之<sup>2\*</sup>, 茂木信宏<sup>1</sup>, 近藤 豊<sup>1</sup>, 中村 尚<sup>2</sup>

Makoto Koike<sup>1</sup>, Nobuyuki Takegawa<sup>2\*</sup>, Nobuhiro Moteki<sup>1</sup>, Yutaka Kondo<sup>1</sup>, Hisashi Nakamura<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 東大院・理, <sup>2</sup> 東大・先端研

<sup>1</sup>Graduate School of Science, The University of Tokyo, <sup>2</sup>Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo

2009年の春季東シナ海の非降水性層積雲について、雲底下のエアロゾル数濃度と雲底に近い高度での雲物理量を航空機から直接観測した。本研究の目的は、この観測データからエアロゾルの雲粒子濃度への影響が東シナ海の温暖な SST (黒潮) によりどのように変化するか明らかとすることである。

本研究では雲水量 (LWC) が 0.01 g/m<sup>3</sup> 以上のデータを雲内と判定し、半径 1.5μm 以上の粒子を雲粒とした。

#### (1) エアロゾル数濃度と雲粒子濃度の関係

雲粒子濃度はエントレインメントの影響によって変化するため、本研究ではその影響を受けていない湿潤断熱的な状態での雲粒子の推定値として上位 5% の雲粒子濃度を用いた。この雲粒子濃度と雲底下の乾燥直径 130nm 以上のエアロゾルの数濃度と比較したところ、正の相関が見られた。この結果は東シナ海の雲粒子濃度がエアロゾルの影響を受けていることを明確に示すものである。

#### (2) SST の影響

より詳細に見てみると、エアロゾル数濃度が同程度でも雲粒子濃度が 2 倍程度変化していることがわかる。そこで同じエアロゾル数濃度に対する雲粒子濃度の増大割合を調べたところ、925hPa における気温 (T950) と海表面温度 (SST) との差 (SST-T950) と正の相関を持つことが分かった。すなわち下層大気鉛直安定度の指標である SST-T950 が大きく、下層大気鉛直安定度が低いほど、同じエアロゾルに対して雲粒子濃度が高いことが明らかとなった。これは SST-T950 が高くなると、SST の大気加熱によって生じる対流において上昇流速が高くなり、その大気中での過飽和度が高まり、より活性化されにくい (一般的により小さな) エアロゾルまで雲粒へと活性化されたためと考えられる。

#### (3) SST の影響の領域的特性

SST-T950 が高いデータは SST の高い黒潮領域において観測されていた一方、SST-T950 が低いデータは SST の低い黄海上で観測されていた。A-FORCE で観測された春季の黄海・東シナ海には、大陸からの寒気移流がたびたびおこる。この結果、SST の低い黄海においては、SST-T950 が低下する一方、SST の高い黒潮上においては高くなる。この北西季節風は同時に大陸から高濃度の人為起源エアロゾルを輸送する。この結果、エアロゾル濃度の増大と高い SST-T950 の両方の効果により、雲粒子濃度が増大する可能性が示唆された。SST-T950 が高い黒潮上では雲頂高度も高い一方、低い黄海では雲頂高度が低く霧状となっていた。本研究の結果は、下層大気鉛直安定度の指標 SST-T950 により雲のマクロな様相 (雲頂高度、層厚、鉛直積算雲水量) とミクロな雲物理量 (雲粒子濃度) の両方に影響している可能性が初めて示したものである。

キーワード: エアロゾル, 雲, SST, 黒潮, 東アジア

Keywords: aerosol, cloud, SST, Kuroshio Ocean current, East Asia

## 2012年秋季に能登半島で観測された雲凝結核の特性 Characteristics of cloud condensation nuclei observed at Noto peninsula, Japan, in autumn 2012

岩本 洋子<sup>1\*</sup>, 木ノ内健人<sup>2</sup>, 松木篤<sup>1</sup>

Yoko Iwamoto<sup>1\*</sup>, Kento Kinouchi<sup>2</sup>, Atsushi Matsuki<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 金沢大学 環日本海域環境研究センター, <sup>2</sup> 金沢大学 理工学域

<sup>1</sup>Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University, <sup>2</sup>College of Science and Engineering, Kanazawa University

Atmospheric aerosols can act as cloud condensation nuclei (CCN) and therefore play an important role in regulating radiative properties and lifetime of clouds. Along with the development of the industrial activities, the loading of atmospheric aerosols tends to increase, especially in East Asia. To access the radiative balance and/or hydrological cycle of the Earth in the future, quantitative evaluations of CCN characteristics are needed based on in-situ atmospheric observations.

In this study, CCN activity of submicrometer-sized aerosols were measured at Noto Ground-based Research Observatory (NOTOGRO), located at the tip of Noto peninsula, facing the Sea of Japan, in autumn 2012. Ambient aerosols were sampled through the PM10 inlet (14.7 m A.G.L.). The dried aerosols were introduced into a differential mobility analyzer (DMA) for size selection, and the resulting monodisperse aerosol was then transferred to a water-based condensation nuclei (CN) counter and a continuous flow thermal gradient CCN counter to measure the number concentrations of CN and CCN, respectively. The CCN efficiency spectra, where CCN number fraction is plotted against the diameter of aerosols, were obtained at four different supersaturations (0.1%, 0.2%, 0.5% and 0.8%). The bulk chemical composition of non-refractory submicrometer-sized aerosols was also measured by an aerosol chemical speciation monitor (ACSM).

Parameters related to the mixing state and hygroscopicity of the aerosols were obtained at high time resolution based on the analysis of the CCN efficiency spectra. The slope of the CCN efficiency spectra (diameter at which 50% of CN act as CCN) for ambient aerosols was not as steep as that for pure ammonium sulfate particles, indicating heterogeneity in the mixing states of the ambient aerosol. The hygroscopicity parameter  $\kappa$  (Peters and Kreidenweis, 2007), estimated from the CCN activation diameter, suggested that organics contributed on the aerosol mass especially in the size range of less than 100 nm. The bulk chemical composition obtained by ACSM also indicated the large contribution of organics on the total aerosol mass, however, the size resolved CCN measurements provided a clue to the elucidation of the size-dependant chemical composition of submicrometer-sized aerosols.

### References:

Peters and Kreidenweis (2007), *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1961-1971.

キーワード: 大気エアロゾル, 雲凝結核, 有機エアロゾル, 吸湿成長パラメータ, 東アジア

Keywords: atmospheric aerosols, cloud condensation nuclei, organic aerosols, hygroscopicity parameter, East Asia

## 2012年秋季に能登半島で観測された複数の過飽和度条件下における雲粒の大きさ Cloud droplet size measured for different supersaturations at Noto Peninsula, Japan, in autumn 2012.

木ノ内 健人<sup>1\*</sup>, 岩本洋子<sup>2</sup>, 松木篤<sup>2</sup>

Kento Kinouchi<sup>1\*</sup>, Yoko Iwamoto<sup>2</sup>, Atsushi Matsuki<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 金沢大学大学院自然科学研究科自然システム学専攻, <sup>2</sup> 金沢大学環日本海域環境研究センター

<sup>1</sup>School of Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa University, <sup>2</sup>Institute of Nature and Environmental Technology

The size of cloud droplets is one of the important factors that control the radiative properties and lifetimes of clouds. In general, it has long been accepted that growth rates of cloud droplets depend solely on water vapor supersaturation (SS). To challenge this established theory, we conducted in-situ measurement of atmospheric aerosols and related cloud growth kinetics in East Asia, in order to investigate the relative importance of other factors that can potentially influence the initial cloud droplet growth. In this study, diameters of cloud droplets were measured by using cloud condensation nuclei counter (CCNC) at Suzu, Noto Peninsula (NOTOGRO) in October, 2012. CCNC was operated at four different SS conditions (SS=0.1%, 0.2%, 0.5%, 0.8%). The diameters of cloud droplets activated from ambient aerosols were compared to those activated from ammonium sulfate (regarded here as representative inorganic CCN). The negative correlations between the cloud droplets' diameters and organic aerosol mass fractions were observed. The initial growth rate of cloud droplets activated from ambient aerosol were considered to be inhibited by the existence of organics especially under the lower SS conditions (SS=0.1% and 0.2%).

キーワード: 雲凝結核, 雲粒の粒径, 大気エアロゾル, 化学組成

Keywords: cloud condensation nuclei, cloud droplet size, atmospheric aerosol, chemical composition