

## フーリエ変換型赤外分光計で観測された日本上空における北極オゾン層破壊の影響 Impacts of the Arctic ozone depletion on Japan observed with FTIR

橋本 優希<sup>1</sup>; 村田 功<sup>1\*</sup>; 中島 英彰<sup>2</sup>; 長浜 芳寛<sup>2</sup>; 森野 勇<sup>2</sup>; 長浜 智生<sup>3</sup>  
HASHIMOTO, Yuki<sup>1</sup>; MURATA, Isao<sup>1\*</sup>; NAKAJIMA, Hideaki<sup>2</sup>; NAGAHAMA, Yoshihiro<sup>2</sup>; MORINO, Isamu<sup>2</sup>; NAGAHAMA, Tomoo<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 東北大学大学院環境科学研究科, <sup>2</sup> 国立環境研究所, <sup>3</sup> 名古屋大学太陽地球環境研究所

<sup>1</sup>Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University, <sup>2</sup>National Institute for Environmental Studies, <sup>3</sup>Solar Terrestrial Environment Laboratory, Nagoya University

極域におけるオゾン層の破壊は南極だけではなく北極においても発生しており、2011年には観測史上最大のオゾン層の破壊が確認された。オゾン層の破壊自体は極域の極渦内部で起きる現象であり、人が多く住む中緯度域に直接影響を与えることは少ない。しかし、下部成層圏においてオゾン再生する化学反応は存在しないため、極渦が崩壊するとオゾン破壊の起きた空気塊が拡散し中緯度域におけるオゾンの量は減少するはずである。そこで本研究では、つくば・陸別上空における極渦崩壊前後のオゾン量を比較することによって、北極オゾン層破壊が日本にどの程度影響するかについて調べることが目的とした。

オゾン層の破壊は化学反応が原因で起こるが、オゾンの変動要因には力学的変動も含まれているため、オゾン層の破壊の影響を調べるためにはこの力学的変動分を排除しなければいけない。そのために化学的に安定な HF や N<sub>2</sub>O をトレーサーとし、O<sub>3</sub>-HF 相関や O<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>O 相関を調べることによって北極オゾン層破壊の影響を調べた。

解析には、つくばの国立環境研究所に設置されている FTIR および陸別に設置されている名古屋大学太陽地球研究所の FTIR の観測スペクトルを用い、高度分布導出にはスペクトルフィッティングプログラム SFIT2 を使用した。つくばに関しては 2006 年 10 月～2013 年 5 月の O<sub>3</sub>・HF の高度分布、陸別に関しては国立環境研究所が解析した 1997 年 10 月～2008 年 7 月の O<sub>3</sub>・HF・N<sub>2</sub>O 高度分布を使用した。

O<sub>3</sub>-HF 相関や O<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>O 相関の直線フィッティングを決める際に必要なパラメータは傾きとオフセットである。O<sub>3</sub>-HF 相関の傾きについては使用する極渦崩壊前の全てのデータを用いてフィッティングした際の傾きを用いた。オフセットは化学破壊量を推定するのに重要であるため、極渦崩壊前の O<sub>3</sub>-HF 相関の取り方については全ての年を通して同じ値を用いる方法 A と年ごとにフィッティングをする方法 B の 2 つの方法を用いて結果を比較した。極渦崩壊後のオフセットは年ごとにフィッティングを行い、極渦崩壊前の相関のオフセットとの差を「オゾン変化量」とした。O<sub>3</sub>-HF 相関は下部成層圏のいくつかの高度とコラム全量について求め、その結果からオゾン変化量の年ごとの違いを見たところ、高度 19km や 21km、コラム全量について北極オゾン層の破壊が大きい年の方が極渦崩壊後のオゾン変化量が大きい傾向が見られた。

O<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>O 相関に関しては、N<sub>2</sub>O の解析の感度が下部成層圏にはなかったためコラム全量のみ相関を取った。O<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>O 相関の直線フィッティングは、年ごとのフィッティングでもかなり相関が良く、傾きやオフセットを一定にしてしまうと明らかに合わない年も出てきてしまったため極渦崩壊前の O<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>O 相関は傾きとオフセットの両方について年ごとにフィッティングを行った。崩壊後の O<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>O 相関は、傾きは極渦崩壊前の値を用いてオフセットだけフィッティングを行った。すると O<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>O 相関についても北極オゾン層破壊の大きい年の方が、オゾン変化量が多い傾向が見られた。

北極オゾン層の破壊の規模とオゾン変化量との間に関係が見られそうだったので、両者の相関を取った。北極オゾン層破壊量の定量化は難しく、標準的なやり方があるわけではないため、気象庁 [2012] と Pommereau et al. [2013]、Rex et al. [2013] の 3 つの指標を用いてそれぞれ比べた。

北極オゾン層の破壊量とオゾン変化量の相関からどの方法や指標を用いるのが妥当かについて考察したところ、方法・指標の両方ともどの方法が最も妥当か判断ができるほどの差はなかった。そのため、すべてに共通して見られる特徴から判断し考察することにした。

その結果、つくばでは高度 21km、陸別では高度 19km において北極オゾン層の破壊量と極渦崩壊後のオゾン変化量との間に良い正の相関が見られた。コラム全量の O<sub>3</sub>-HF 相関や O<sub>3</sub>-N<sub>2</sub>O 相関においても同様に正の相関が見られた。観測地点によって相関の見える高度が異なった結果については、成層圏では大気が等温位面に沿って移動しその等温位面は低緯度に行くにしたがって高度が上昇すること、北極オゾン破壊が下部成層圏の限られた高度範囲で起こることを考えるとこの結果は妥当であると考えられる。

この結果を用いて、日本上空における化学的なオゾン破壊量に対しどのくらい紫外線量が増加するかについて調べた。オゾン全量の化学的変化量を見積もったところ、つくばは最大約 30DU、陸別は最大約 40DU だった。そこでつくばにおいてはオゾン全量変化量が 30DU 減少した時とその中間値にあたる 15DU 減少した時の紫外線増加量、陸別においてはオゾン全量変化量が 40DU 減少した時とその中間値にあたる 20DU 減少した時の紫外線増加量について調べた。その結果、中間値で見てもつくばでは約 6.0%の紫外線が増加し、陸別では約 7.0%の紫外線が増加することが分かった。

AAS22-01

会場:511

時間:4月30日 16:15-16:30

キーワード: フーリエ変換型分光計, 北極オゾン破壊, 中緯度  
Keywords: FTIR, Arctic ozone depletion, mid-latitude

衛星から観測された中国上空の対流圏最下層におけるオゾン増大：紫外放射観測からとらえた初めての事例  
The first observation of ozone enhancement in the lowermost atmosphere over China from a spaceborne ultraviolet spectrom

林田 佐智子<sup>1\*</sup>; 毛家村 友里子<sup>1</sup>  
HAYASHIDA, Sachiko<sup>1\*</sup>; YURIKO, Keyamura<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 奈良女子大学理学部

<sup>1</sup>Faculty of Science, Nara Women's University

本発表は、衛星からの紫外放射観測でとらえられた東・中部中国における最下層（およそ0?3 0 0 0 m）のオゾンの顕著な増大現象に関する初めての報告である。EOS/Aura 衛星に搭載された Ozone Monitoring Instrument (OMI) の最近のプロダクトから、対流圏最下層のオゾン時空間変動が明らかになった [Liu et al., ACP, 2010]。東・中部中国上空におけるオゾンの増加は、毎年6月に顕著で、同じ時期に Measurements Of Pollution In The Troposphere (MOPITT) で観測されたCO濃度や MODerate resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) で観測されたホットスポット（火災検知の指標）も増加していた。このことから、増大したオゾン量のかなりの部分は冬小麦の残渣焼却によるバイオマス燃焼による結果ではないかと推測される。オゾンの増加は秋や冬にも東・中部中国で毎年観測されているが、ホットスポットを伴わない時期もある。このことは、バイオマスバーニングではなく、工業活動、自動車、暖房などからのCO放出がオゾン生成に影響した可能性を示唆している。

#### 謝辞

本研究はハーバードスミソニアン宇宙研究所の Xiong Liu 博士、Kelly Chance 博士との共同研究である。本研究は文部科学省 GRENE-ei プログラムの支援を受けている。

キーワード: 対流圏オゾン, 衛星観測, 紫外線, 大気汚染

Keywords: tropospheric ozone, satellite observation, ultraviolet radiation, atmospheric pollution

## タグ付きトレーサー実験を用いて検証された空気塊分類手法による地表オゾン起源推定の妥当性 The validity of the estimation of ozone origin by sectoral air mass classification verified with tracer-tagging simulati

永島 達也<sup>1\*</sup>; 池田 礼佳<sup>2</sup>; 須藤 健悟<sup>3</sup>; 林田 佐智子<sup>2</sup>  
NAGASHIMA, Tatsuya<sup>1\*</sup>; IKEDA, Ayaka<sup>2</sup>; SUDO, Kengo<sup>3</sup>; HAYASHIDA, Sachiko<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 国立環境研究所, <sup>2</sup> 奈良女子大学, <sup>3</sup> 名古屋大学

<sup>1</sup>National Institute for Environmental Studies, <sup>2</sup>Nara Women's University, <sup>3</sup>Nagoya University

東アジア地域における広域越境大気汚染が深刻化する中、地域内における大気汚染物質のやり取りを定量的に把握すること、すなわち大気汚染物質の起源推定を行うことの重要性は論を俟たない。様々な場所で観測される大気汚染物質の濃度に対して、それをもたらした空気塊の通過経路を後方流跡線解析で見積もり、当該空気塊が多くの時間を滞在した領域をもってその汚染物質の起源とみなし、空気塊の起源を分類する手法（空気塊分類手法）が従来から広く用いられてきた。これにより、起源毎に異なった濃度や季節変化を持つ空気塊の特徴が明らかにされ、東アジア地域における大気汚染の構造理解に大きな役割を果たしてきた。しかしながら、ある領域内で同じだけの滞在時間を経験した空気塊であっても、それが受ける化学的な影響は、領域内での通過経路の違いや季節の違いなどの条件により異なることが予想される。つまり、空気塊の通過領域と滞在時間だけで起源領域を推定する手法では、本当は余り影響を受けていない領域を誤ってその空気塊の起源と判定してしまう可能性がある。本研究では、地表オゾン対象として、こうした過誤の可能性、すなわち空気塊分類手法によって汚染空気塊の起源を推定する手法の妥当性の検証を目的とする。そのために、大気組成の全球分布を再現することができる化学輸送モデル（CTM）を用いたタグ付きオゾントレーサー実験の結果を利用する。タグ付きオゾントレーサー実験では、モデル大気をいくつかの領域に分割して、それぞれの領域でのみ化学的に生成される仮想的なオゾントレーサーの濃度を計算し、それぞれのトレーサーの濃度をもってその領域を起源とするオゾンの寄与とみなす。すなわちモデルの内部では、あらゆる場所においてオゾンの起源毎の寄与が把握されており、このモデル大気内で空気塊分類手法による起源推定を行って、その結果とタグ付きトレーサーによって把握されている各起源の寄与を比較することにより、空気塊分類手法の妥当性を評価する。

タグ付きトレーサー実験には、全球規模のCTMであるCHASERを使用し、まずはモデル大気中におけるオゾンの計算値が実際の大気状態を再現しているかを調べるために、モデル大気内での空気塊分類結果と日本におけるオゾンゾンデ観測を用いた空気塊分類結果の比較を行い、良好な再現性を確認した。次に、モデル大気内における両手法の起源推定結果を比較するため、日本に到達する中国起源のオゾンに注目した。日本の4地点（札幌、つくば、鹿児島、那覇）において空気塊分類手法によって中国からの空気塊と判定された場合、タグ付きトレーサー実験によって推定されたオゾンの起源毎の寄与においても中国領域起源のオゾン寄与が高くなると予想を立てたが、タグ付きトレーサー実験から推定された中国領域起源オゾンの寄与にはケースごとにはばらつきが見られ、必ずしも中国領域起源のオゾン寄与が優勢となるわけではなく、その優勢度には大きな違いの存在することが分かった。特徴して、暖候期には両手法による起源推定の結果は一致することが比較的多く、空気塊分類手法でも中国を起源とする空気塊を的確に判定する可能性が高いものの、寒候期においては、中国より更に遠方の領域を起源とする空気塊を、誤って中国起源と判定してしまう可能性が高くなることが示唆された。今回採用した空気塊分類手法では、中国上空に48時間以上滞在した空気塊を中国起源と判定しているが、寒候期ではより十分に（100時間以上）中国領域内で滞在した場合でない限り、タグ付きトレーサー実験による中国寄与が優勢とはならなかった。一方、暖候期では48時間以上という閾値の設定は比較的上手く中国起源を分別できているといえる。これらの結果から、空気塊分類手法においては起源分類の際の経過時間の閾値の設定を少なくとも季節ごとに変更する必要性のあることが示唆された。



## 日中韓露 MAX-DOAS 長期観測網による NO<sub>2</sub> 計測 (2007-2012) : OMI 衛星データの系統的検証 Long-term MAX-DOAS network observations of NO<sub>2</sub> in Russia and Asia: comparisons with OMI satellite observations

金谷 有剛<sup>1\*</sup>; 入江 仁士<sup>2</sup>; 高島 久洋<sup>3</sup>; 岩淵 弘信<sup>4</sup>; 秋元 肇<sup>5</sup>; 須藤 健悟<sup>6</sup>; Gu Myojeong<sup>7</sup>; Chong Jihyo<sup>7</sup>; Kim Young-Joon<sup>7</sup>; Lee Hanlim<sup>7</sup>; Li Ang<sup>8</sup>; Si Fuqi<sup>8</sup>; Xu Jin<sup>8</sup>; Xie Pinhua<sup>8</sup>; Liu Wenqing<sup>8</sup>; Dzhola Anatoly<sup>9</sup>; Postlyakov Oleg<sup>9</sup>; Ivanov Victor<sup>10</sup>; Grechko Evgeny<sup>9</sup>; Terpugova Svetlana<sup>11</sup>; Panchenko Mikhail<sup>11</sup>  
KANAYA, Yugo<sup>1\*</sup>; IRIE, Hitoshi<sup>2</sup>; TAKASHIMA, Hisahiro<sup>3</sup>; IWABUCHI, Hironobu<sup>4</sup>; AKIMOTO, Hajime<sup>5</sup>; SUDO, Kengo<sup>6</sup>; GU, Myojeong<sup>7</sup>; CHONG, Jihyo<sup>7</sup>; KIM, Young-joon<sup>7</sup>; LEE, Hanlim<sup>7</sup>; LI, Ang<sup>8</sup>; SI, Fuqi<sup>8</sup>; XU, Jin<sup>8</sup>; XIE, Pinhua<sup>8</sup>; LIU, Wenqing<sup>8</sup>; DZHOLA, Anatoly<sup>9</sup>; POSTYLYAKOV, Oleg<sup>9</sup>; IVANOV, Victor<sup>10</sup>; GRECHKO, Evgeny<sup>9</sup>; TERPUGOVA, Svetlana<sup>11</sup>; PANCHENKO, Mikhail<sup>11</sup>

<sup>1</sup> 海洋研究開発機構, <sup>2</sup> 千葉大学, <sup>3</sup> 福岡大学, <sup>4</sup> 東北大学, <sup>5</sup> アジア大気汚染研究センター, <sup>6</sup> 名古屋大学, <sup>7</sup> 光州科学技術院, <sup>8</sup> 中国科学院安徽光学精密機械研究所, <sup>9</sup> ロシア科学アカデミー大気物理研究所, <sup>10</sup> ベラルーシ国立大学, <sup>11</sup> ロシア科学アカデミーシベリア支部大気光学研究所

<sup>1</sup>JAMSTEC, <sup>2</sup>Chiba University, <sup>3</sup>Fukuoka University, <sup>4</sup>Tohoku University, <sup>5</sup>Asia Center for Air Pollution Research, <sup>6</sup>Nagoya University, <sup>7</sup>Gwangju Institute of Science and Technology (GIST), <sup>8</sup>Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, <sup>9</sup>A. M. Obukhov Institute of Atmospheric Physics, Russian Academy of Sciences, <sup>10</sup>Belarusian State University, <sup>11</sup>V. E. Zuev Institute of Atmospheric Optics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

人間活動の活発化により、中国上空では大気中窒素酸化物濃度が過去 15 年に 3 倍にも増加したと考えられており、発生源の把握や大気中での反応、風下にあたるアジア太平洋地域でのオゾン生成による大気汚染の増加や、酸化生成物である硝酸の沈着による富栄養化影響などを明らかにすることが重要である。我々は、標準化された MAX-DOAS (複数仰角・差分吸収分光) 装置を日本・中国・韓国・ロシアの 7 地点に設置して、2007 年以降長期観測を実施し、80000 を超える対流圏 NO<sub>2</sub> カラム濃度解析値を得てきた。この大きなデータセットを解析することで、日～季節スケールの時間変動を明らかにするとともに、衛星センサ OMI からの広域観測値の検証を行った。OMI 衛星データの 2 つの解析値 (NASA によるもの (ver.2.1)、およびオランダ王立気象研究所の DOMINOver.2.0 によるもの) は、MAX-DOAS での値と高い正相関を示したが、ともに 30-50% 程度の過小評価を示した。その差は NO<sub>2</sub> が地上付近に偏在する場合や、エアロゾル光学的厚さが大きい場合に顕著となることがわかり、衛星観測データ解析を改善するための今後の指針が得られた。顕著なバイアスを除けば、衛星データは MAX-DOAS 観測と非常に一致度の高い季節性を示した。また、MAX-DOAS データを用いた全球大気化学輸送モデル MIROC-ESM-CHEM の評価も行った。沖縄辺戸岬や福江島では、太平洋からの清浄な海洋性大気の影響が卓越する夏季にはモデルとの一致度が高いことが示された。

キーワード: 二酸化窒素, MAX-DOAS, 衛星観測検証, 時間変動

Keywords: Nitrogen dioxide, MAX-DOAS, Satellite data validation, temporal variation

エアロゾル・グリオキサール・ホルムアルデヒド濃度の時間変動： 詳細な誤差解析に基づいた MAX-DOAS 法による観測  
Temporal variations of aerosol, glyoxal, and formaldehyde retrieved by MAX-DOAS based on detailed error analysis

入江 仁士<sup>1\*</sup>; 陳 誠<sup>1</sup>; 倪 聞濤<sup>1</sup>; 中山 智喜<sup>2</sup>; 山崎 明宏<sup>3</sup>; 高村 民雄<sup>1</sup>; Khatri Pradeep<sup>1</sup>  
IRIE, Hitoshi<sup>1\*</sup>; CHIN, Sei<sup>1</sup>; NI, Wentao<sup>1</sup>; NAKAYAMA, Tomoki<sup>2</sup>; YAMAZAKI, Akihiro<sup>3</sup>; TAMIO, Takamura<sup>1</sup>; KHATRI, Pradeep<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 千葉大学, <sup>2</sup> 名古屋大学, <sup>3</sup> 気象研究所

<sup>1</sup>Chiba University, <sup>2</sup>Nagoya University, <sup>3</sup>Meteorological Research Institute

The degradation of volatile organic compounds (VOCs) results in the formation of ozone (O<sub>3</sub>) and secondary organic aerosols (SOA) in the troposphere. This process consists of the oxidation of VOCs by hydroxyl radical (OH), O<sub>3</sub>, and nitrate radical (NO<sub>3</sub>). Detailed understanding of the VOC degradation mechanism is challenged by the co-existence of vast variety of VOC species in the atmosphere. However, investigations on ubiquitous oxidation intermediates, e.g., formaldehyde (HCHO) and glyoxal (CHOCHO), can help us to test and improve the current knowledge of the VOC sources and degradation pathways.

We installed one ground-based Multi-Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy (MAX-DOAS) system in Meteorological Research Institute (MRI) located at Tsukuba, Japan (36.06N, 130.13E) in June 2010. In addition, two more systems were installed in Chiba University at Chiba, Japan (35.63N, 140.10E) in June and December 2012, respectively. Since then, we have retrieved lower-tropospheric vertical profile information for eight components; aerosol extinction coefficients at two wavelengths, 357 and 476 nm, and NO<sub>2</sub>, HCHO, CHOCHO, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, and O<sub>3</sub> concentrations. For a detailed evaluation for the aerosol retrieval, which is a key step in the MAX-DOAS eight-component retrieval, simultaneous aerosol observations with the Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS) and the sky radiometer were conducted at Tsukuba on October 5-18, 2010 and September 7-18, 2012. At Chiba, in addition to the comparison with sky radiometer data, a self-consistency test was performed by comparing results obtained from two MAX-DOAS systems operated at the same place. Through these detailed evaluations, our retrieval method was improved significantly, attaining excellent agreement with CRDS and sky radiometer data. On the basis of these efforts, seasonal and diurnal temporal variations in HCHO and CHOCHO concentrations retrieved from our MAX-DOAS system are discussed in this talk.

キーワード: CHOCHO, HCHO, MAX-DOAS, CRDS, sky radiometer

Keywords: CHOCHO, HCHO, MAX-DOAS, CRDS, sky radiometer

## エアロゾル散乱全角度分布同時計測装置の開発と様々な非球形粒子の測定 Development of an angle-resolved polar nephelometer and its application to non-spherical particles

中川 真秀<sup>1\*</sup>; 笹子 宏史<sup>1</sup>; 中山 智喜<sup>1</sup>; 松見 豊<sup>1</sup>; 上田 紗也子<sup>1</sup>  
NAKAGAWA, Maho<sup>1\*</sup>; SASAGO, Hiroshi<sup>1</sup>; NAKAYAMA, Tomoki<sup>1</sup>; MATSUMI, Yutaka<sup>1</sup>; UEDA, Sayako<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 名古屋大学太陽地球環境研究所

<sup>1</sup> Solar-Terrestrial Environment Laboratory, Nagoya University

**【はじめに】** エアロゾル粒子の地球温暖化への寄与の不確定性は大きく、それを解決するにはエアロゾルの光学特性を正確に測定する必要がある。不確定性は粒子の粒径、複素屈折率、形状に依存するため、これらの要素が不確定性を大きくさせている要因の一つと言える。エアロゾルの光学特性パラメーターの一つとして、散乱の角度分布(位相関数)がある。散乱の角度分布は、入射光の偏光方向により異なることから、異なる偏光方向に対する散乱の角度分布を測定する必要がある。そのため、単一粒子について平行偏光と垂直偏光を同時に測定できるようなマルチチャンネル型のエアロゾル散乱全角度分布同時計測装置を開発した。

**【計測装置の概要】** 開発した装置は YAG レーザーの第二高調波 ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) の緑色のレーザー光を使用しており、エアロゾル粒子が流れる導入管を二重にし、外側にシースフローを流すことで、導入された粒子の空間的な広がりを抑えている。粒子は検出器中心でレーザーと当たり、その散乱光強度が前方散乱  $11.74$  度から後方散乱  $167.26$  度まで約  $8.3$  度の角度分解能で検出される。本装置では、レーザー光の偏光面と垂直および平行面上の散乱光の角度分布が同時に測定できる。また、時間平均した多粒子の光散乱角度分布を測定することができるだけでなく、 $100 \text{ Hz}$  という高い時間分解能の計測により 1 つ 1 つの粒子の水平垂直偏光面の角度分解散乱強度を測定できる。この装置を使用して、Rayleigh 散乱および Mie 散乱領域での散乱の角度分布を測定した。

Rayleigh 散乱領域での測定のために使用したガスは二酸化炭素と代替フロン (HFC-134a) であり、Mie 散乱領域での測定に使用した粒子は、非光吸収性球形粒子であるポリスチレンラテックス (PSL) 粒子、光吸収性球形粒子であるニグロシン粒子、および非球形粒子の塩化ナトリウム粒子である。これらの散乱角度分布を計測し、Mie 散乱理論とモンテカルロ計算を組み合わせることで、各検出器の検出効率と検出される散乱角度幅を考慮したシミュレーション結果と比較した。実験装置は、粒子生成、粒径選別、粒子の散乱角度分布の測定を行う 3 つの部分からなる。粒子はネブライザーを用いて発生させ、拡散ドライヤーで水分を除去した後、微分型静電分級器とエアロゾル質量分級装置で粒径選別した。得られた単分散粒子を散乱全角度分布計測装置に導入し、レーザーの偏光面と平行および垂直面における散乱角度分布を計測した。

**【性能評価試験】** 散乱光の計測においては、散乱点(レーザー光路と導入された粒子が交差する部分)や検出点(検出器の面積)が点でないため、散乱された光子のうち各検出器に到達する光子の割合(検出効率)や各検出器で検出される散乱角度の幅(角度分解能)は、検出器(散乱角度)により異なる。そこで、モンテカルロ計算によりこれらの効果を推定した。計算では、散乱点(原点)の位置をレーザー光線上の設定した範囲のランダムな位置とし、散乱点から単位球面に対しランダムな散乱光線を数千万回発生させ、散乱光がそれぞれの検出器の受光面に何回当たったか(ヒット回数)を調べた。このヒット回数の違いを用いて、各検出器の検出効率の違いの影響を除去し、各検出器の感度のバラつきを推定したところ、各検出器の感度は  $\pm 14\%$  の範囲内で一致することがわかった。

様々な粒径の PSL 粒子(選別直径  $151$  から  $903 \text{ nm}$ )の複数粒子の平均と単一粒子による散乱角度分布を測定した結果、Mie 散乱理論と各受光器の効率と検出できる散乱角度幅を加味した理論的なシミュレーションによる散乱角度分布により予想される波動干渉による波状のパターンが再現できた。ニグロシン粒子を用いた光吸収性球形粒子は、文献値である  $n = 1.63 + 0.24i$  の理論曲線の散乱角度分布と最もよく一致した。その結果、複素屈折率の実部および虚部を決定でき、散乱角度分布測定から光吸収の大小が区別することができることがわかった。

また、形状の違いによる影響について調べるため、立方体に近い形状をしていると考えられる塩化ナトリウム粒子や不規則形状のススの散乱角度分布の計測も行っている。本発表では、粒子の非球形性の推定についても、議論する予定である。

## マルチ視野角ライダーによるエアロゾル粒径分布の導出 Lidar With Multiple Field-Of-View Receiver To Determine Aerosol Size-Distribution

LIU YUTONG<sup>1\*</sup>; 矢吹 正教<sup>1</sup>; 津田 敏隆<sup>1</sup>  
LIU, Yutong<sup>1\*</sup>; YABUKI, Masanori<sup>1</sup>; TSUDA, Toshitaka<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 京都大学生存圏研究所

<sup>1</sup> Research Institute for Sustainable Humanosphere, Kyoto University

大気中には、エアロゾルと呼ばれる微小粒子が多数存在する。とりわけ、小さな粒子は気管支や肺泡への沈着による人への健康被害や、気候変動の要因となる放射収支への作用など、多方面に亘って複雑な影響力を有するため、エアロゾルの粒径分布を把握するのは必須である。時間・空間的変動の高いエアロゾルのモニタリングには、ライダーなどの光学的リモートセンシング手法が効果的である。UV、VIS、及び近IR波長の光は実用化されたが、それぞれの波長と同程度の直径を持つ粒子の検出には有効であった。一方で、粒径分布の形状まで定量的に推定するためには、よりサイズの小さな粒子の情報を取得可能な計測手法の確立が必要となる。

従来のエアロゾル観測ではライダーのFOVを小さく絞り、レーザーの入射方向から180°方向に散乱された単散乱成分の計測が主流であった。一方で、多重散乱成分には、単散乱計測のみでは抽出が難しい経路上のエアロゾル濃度と粒径分布情報が含まれている。本研究では、エアロゾル粒径分布をライダー計測から定量的に得るための手法を提案する。先行して実施したシミュレーション研究からは、多波長の単散乱計測と、UV領域の1波長の多重散乱計測の組み合わせが、粒径分布の導出に有効であることを確かめた。ここでは、その手法を適用するために開発した多重散乱成分を検出するマルチ視野角ライダーの概要について主に述べる。マルチ視野角ライダーの光源には、微小粒子に感度が高い波長355 nm、または波長266 nmのレーザーを用いた。受光部には、望遠鏡の視野角を0.1 mradから12.4 mradの範囲をリモート制御できるシステムを付加し、各観測視野角に対するレーザー散乱光の強度を、各偏光成分に分けて計測することができる。発表では、マルチ視野角ライダーのシステム構成の詳細および性能評価と、エアロゾル粒径分布観測の初期解析結果についても紹介する。

キーワード: ライダー, エアロゾル

Keywords: Lidar, Aerosol



## 都市と遠隔域における耐熱性炭素粒子の長期沈着レコードの復元 Retrieval of decadal record on the deposition of particulate refractory carbon urban and remote sites in Japan

兼保直樹<sup>1\*</sup>; 松本潔<sup>2</sup>; 山口高志<sup>3</sup>; 秋山雅行<sup>3</sup>; 野口泉<sup>3</sup>; 村尾直人<sup>4</sup>; 西本駿也<sup>4</sup>; 船木大輔<sup>5</sup>; 高木智史<sup>5</sup>  
KANEYASU, Naoki<sup>1\*</sup>; MATSUMOTO, Kiyoshi<sup>2</sup>; YAMAGUCHI, Takashi<sup>3</sup>; AKIYAMA, Masayuki<sup>3</sup>; NOGUCHI, Izumi<sup>3</sup>; MURAO, Naoto<sup>4</sup>; NISHIMOTO, Shunya<sup>4</sup>; FUNAKI, Daisuke<sup>5</sup>; TAKAKI, Satoshi<sup>5</sup>

<sup>1</sup>産業技術総合研究所, <sup>2</sup>山梨大学, <sup>3</sup>北海道立総合研究開発機構, <sup>4</sup>北海道大学大学院工学研究科, <sup>5</sup>島根県保健環境科学研究所

<sup>1</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, <sup>2</sup>University of Yamanashi, <sup>3</sup>Hokkaido Research Organization, <sup>4</sup>Graduate School of Engineering, Hokkaido University, <sup>5</sup>Shimane Prefectural Institute of Public Health and Environment Science

The atmospheric concentration of refractory carbonaceous aerosol (black carbon, or elemental carbon) concentration are used for the evaluation of their direct radiative forcing. In addition, the deposition of such light absorbing substances on the snow or ice surface will result in the increase of the positive radiative forcing at the surface level. Long-term record of deposition for such relative inert substances is expected to reflect the change in the regional emission strength.

However, the reported measurements of deposition to the ground surface are scarce. We thus have conducted the retrieval of decadal record on the deposition of refractory carbon at two sites in the northern Japan (Rishiri Island: a remote site, and Sapporo City: an urban site). At these sites, the environmental monitoring division of local government have been measuring the total deposition of water-soluble aerosol components in the collected water by use of deposition gauges. To remove insoluble particles from the collected water placed beneath the funnel, a membrane pre-filter is placed at the bottom of the funnel of these deposition gauges. Such pre-filters were stored for more than 18 years for Sapporo site. These can be regarded as the long-term record of the deposited water-insoluble aerosol components in the past, as those in ice-core samples collected in glaciers.

We re-suspend these water-insoluble components into the aqueous phase by dissolving the membrane filter (mixed cellulose acetate) by an organic solvent and re-filter the suspended particles through quartz fiber filters for the analysis of TOT refractory carbon. Before dissolved into organic solvent, carbonate in soil dust particles were removed by the 2N HCl with heat. Collection efficacy of quartz fiber filters were corrected by the amount of retained particulate carbon on the first and second filters placed in series.

The deposition flux of TOT-EC is larger in Sapporo, while that in Rishiri showed a large seasonal variation, in general. In Sapporo, the flux decreased greatly in 2010s compared to those in 1990s, probably due to the introduction of regulations for diesel exhaust emission in 2000s. In addition, the deposition sample has been collected in Oki Island since 2013 spring. The preliminary result for this site will also be shown in the presentation.

キーワード: 黒色炭素, 沈着フラックス, 長期レコード, 森林火災, 長距離輸送, ディーゼル車排気

Keywords: black carbon, deposition flux, decadal record, forest fire, long-range transport, diesel-powered vehicle exhaust

## 夏季の沖縄県辺戸岬における降水中のブラックカーボン粒子濃度の支配要因 The main controlling factor of black carbon mass concentration in rainwater during 2010-2013 summer in East Asia

森 樹大<sup>1\*</sup>; 大畑 祥<sup>1</sup>; 近藤 豊<sup>1</sup>; 茂木 信宏<sup>1</sup>; 松井 仁志<sup>2</sup>; 岩崎 綾<sup>3</sup>; 友寄 喜貴<sup>3</sup>; 嘉手納 恒<sup>3</sup>  
MORI, Tatsuhiko<sup>1\*</sup>; OHATA, Sho<sup>1</sup>; KONDO, Yutaka<sup>1</sup>; MOTOKI, Nobuhiro<sup>1</sup>; MATSUI, Hitoshi<sup>2</sup>; IWASAKI, Aya<sup>3</sup>; TOMOYOSE, Nobutaka<sup>3</sup>; KADENA, Hisashi<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻, <sup>2</sup> 海洋研究開発機構, <sup>3</sup> 沖縄県衛生環境研究所

<sup>1</sup>Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, University of Tokyo, Japan, <sup>2</sup>Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, Tokyo, Japan, <sup>3</sup>Okinawa Prefectural Institute of Health and Environment

化石燃料などの不完全燃焼によって大気中に放出される黒色炭素粒子(ブラックカーボン:以下BC)は、特に東アジア域において多く排出されており、気候に強い影響を与える。BCの空間分布は発生、輸送、除去の過程に支配され、主に降水によって大気から除去される(湿性除去)。BCの湿性除去過程は非常に複雑であり、従来のフィルター抽出法や熱分離法によるバルク測定<sup>1)</sup>、定量性に不確かさがあることから、個々の降水イベントにおける降水中のBC濃度の支配要因の理解は不十分であった。そこで本研究では、中国大陸起源の汚染空気塊の下流域にあたる沖縄県辺戸岬大気・エアロゾル観測ステーションにおいて、2010年4月から2013年3月までの3年間にわたって大気中のBC濃度と降水中のBC濃度の同時観測を行い、特に沖縄の夏季(6月~8月)の降水イベントにおける降水中のBC濃度の支配要因を定量的に理解することを目的とした。大気中のBC濃度( $M_{BC}$ )は、ブラックカーボンモニタ(COSMOS)を用いて、連続的に測定された。また、降水中のBC濃度( $C_{BC}$ )は、降水試料から粒子を抽出する超音波式ネブライザーとレーザー誘起白熱法によるBC分析装置(SP2)を組み合わせた方法<sup>2)</sup>で測定された。

沖縄の夏季は、積乱雲によるローカルな対流が起こる降水イベントが頻繁に起こることが知られており、降水開始前の地上の $M_{BC}$ は $C_{BC}$ に影響すると考えられる。しかし、夏季の全降水イベントにおいて、降水開始1時間前の $M_{BC}$ と $C_{BC}$ の相関を調べたところ、両者の間には相関が見られなかった( $r^2 = 0.12$ )。そこで、強い対流の降水イベントを抽出するため、大気が不安定な状態を表す指標である対流有効位置エネルギー(CAPE)を用い、CAPEがゼロ以上の降水イベントを抽出した。CAPEを算出するために6時間毎のNational Centers for Environmental Prediction(NCEP)の再解析データを用いた。その結果、降水開始1時間前の $M_{BC}$ と $C_{BC}$ の間に良い相関が見られ( $r^2 = 0.47$ )、沖縄県辺戸岬における非常にローカルな対流による降水イベントでは、 $M_{BC}$ と $C_{BC}$ の間に良い因果関係が見られた。

次に、地上の $M_{BC}$ と水蒸気量( $m_v$ )から $C_{BC}$ の推定式が作れるかどうかを、観測した $C_{BC}$ と比較することによって検証した。 $M_{BC}$ は降水開始1時間前のデータを使用した。水蒸気が水滴に変換された量の算出は降水開始1時間前の $m_v$ とNCEPの再解析データを使用した。いくつかの仮定の下、空気塊のBCと水蒸気の混合比が平衡高度まで保存し、平衡高度以上で水蒸気が凝結しないとすれば、水蒸気から水滴に変換した量は平衡高度において最大となる。平衡高度における $C_{BC}$ を(1)式で表されると考えられる。

$$\text{Estimated } C_{BC} = \text{大気中のBC濃度} / \text{水蒸気から水滴に変換された量} \quad (1)$$

観測した $C_{BC}$ とEstimated  $C_{BC}$ の間には良い相関が見られたことから( $r^2 = 0.68$ )、(1)式は水蒸気が平衡高度まで凝結成長した際の $C_{BC}$ であることが確かめられた。観測した $C_{BC}$ はEstimated  $C_{BC}$ よりも、約3倍高かった。これは、平衡高度まで到達せずにBCが降水によって除去された可能性などが考えられる。

1)Ogren J. A., Groblicki P. J. and Charlson R. J. (1984). Measurement of the removal rate of elemental carbon from the atmosphere. *Sci. Total. Environ.*, 36 :329-338.

2)Ohata, S., N. Moteki, J. Schwarz, D. Fahey, and Y. Kondo. (2013). Evaluation of a method to measure black carbon particles suspended in rainwater and snow samples. *Aerosol. Sci. Technol.*, 47, 10 : 1073-1082.

キーワード: ブラックカーボン, 湿性沈着

Keywords: Black Carbon, wet deposition

## 沖縄県辺戸岬および長崎県福江島におけるエアロゾル個数濃度の粒径分布 Number size distribution of ambient aerosols at Cape Hedo, Okinawa and Fukue Island, Nagasaki

三好 猛雄<sup>1\*</sup>; 高見 昭憲<sup>1</sup>; 伊禮 聡<sup>1</sup>  
MIYOSHI, Takao<sup>1\*</sup>; TAKAMI, Akinori<sup>1</sup>; IREI, Satoshi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(独) 国立環境研究所  
<sup>1</sup>NIES

### [序]

東アジアは近年、経済発展が著しく、ガス成分や大気エアロゾル等の人為起源物質が大量に大気中に放出されている。このうち、エアロゾルには雲核となるものがあることから、気候に影響を及ぼすことが指摘されている。水蒸気の過飽和度が同じ場合、エアロゾル全体(無機エアロゾルと有機エアロゾルの合計)に占める無機エアロゾルの割合が高いほど、そして、エアロゾルの粒径が大きいほど、凝結核に対する雲凝結核の割合が高いことが報告されている。

われわれはこれまで、エアロゾルの放出や生成が多い東アジアにおいて、エアロゾル中に含まれる化学成分の観測を行ってきた。本研究では、雲生成に大きく影響する、もう一つの要素であるエアロゾル個数濃度の粒径分布を観測した。エアロゾル粒径分布の東アジアでの空間分布に関する知見を得ることを目的として、得られたデータを観測地点による違いに着目し解析した結果について報告する。

### [観測]

2012年2月15日から22日にかけて、辺戸岬(北緯:26.9度、東経:128.3度)において、2013年2月15日から28日にかけて、福江島(北緯:32.8度、東経:128.7度)において、エアロゾル個数濃度の観測を行った。観測に使用したのは、ワイドレンジ粒子スペクトロメータ(WPS: Wide-Range Particle Spectrometer, MSP社)である。WPSは電気移動度による分級を行い、粒子を凝結成長させて個数濃度を測定する凝結粒子計測部(DMA-CPC)、および光散乱を用いて個数濃度を測定する光散乱計測部(LPS)から構成されている。粒径が5-350nm(または10-500nm)の微小粒子はDMA-CPCで、350-10000nmの粒子はLPSで測定される。この装置を用いることで、広い粒径範囲の粒子を同一の測定器を用いて観測することができる。

WPSによる測定と同時に、大気エアロゾルの化学組成(測定された成分はアンモニウム、硝酸塩、硫酸塩、塩化物、有機物)についても、エアロゾル質量分析計(Q-AMS: Quadrupole Aerosol Mass Spectrometer(辺戸岬)、ACSM: Aerosol Chemical Speciation Monitor(福江島)、いずれもエアロダイン社)を用いて観測した。さらに、福江島ではSO<sub>2</sub>計(Model 43i、日本サーモ社)による二酸化硫黄濃度の測定を行った。

### [結果と考察]

WPSによって測定されたエアロゾル個数濃度の粒径分布に関して、辺戸岬では期間を通して50nmと200nm付近にピークをもつ二峰型の分布を示した。一方、福江島では期間中、分布の様子に変動がみられた。2月23日0時過ぎには分布は二峰型を示し、ピークの位置は50nmと最大の150nm付近にあった。また、2月24日の正午過ぎ、粒径15-25nmにおいて、辺戸岬に比べて、はるかに高濃度の100000個/cm<sup>3</sup>を超える粒子が観測された。このときの分布は一峰型であった。福江島では2月24日以外にも16日や25日などにおいて、高濃度の粒子が観測された。いずれも正午ごろから夜にかけて、核生成モード粒子が徐々に粒径の大きい粒子へと成長していく様子がみられ、新粒子生成イベントをとらえたと考えられる。しかし、辺戸岬ではこのような現象はみられなかった。

福江島において観測された二酸化硫黄および硫酸塩濃度、辺戸岬において観測された硫酸塩濃度、さらに国設辺戸岬酸性雨測定局における二酸化硫黄濃度を用いて、WPSによる観測期間中の各地点の二酸化硫黄と硫酸塩の和に対する二酸化硫黄の割合(=SO<sub>2</sub>/(SO<sub>2</sub>+SO<sub>4</sub>);モル比)を調べた。福江島において、新粒子生成が観測されたとき、比は80%まで上昇していたが、辺戸岬では、中国からの気塊の輸送時間が福江島と同様に1日程度であった2012年2月17日においても60%にしかならなかった。福江島周辺では新粒子生成が起こるのに十分な二酸化硫黄などのガス成分が存在していたのに対し、辺戸岬周辺ではガス成分の濃度が低い上に、すでに高濃度の硫酸塩などの粒子が存在していたため、光化学反応により新たに半揮発性の成分が生成しても、既存の粒子への凝縮が起こったと考えられる。

キーワード: 個数濃度粒径分布, 東アジア, ワイドレンジ粒子スペクトロメータ, 新粒子生成

Keywords: Number size distribution, East Asia, Wide-range particle spectrometer (WPS), New particle formation

## 能登半島珠洲における有機硝酸エステル類の連続観測 Continuous measurement of organic nitrates at Suzu, the Noto peninsula

定永 靖宗<sup>1\*</sup>; 高治 諒<sup>1</sup>; 石山 絢菜<sup>1</sup>; 松木 篤<sup>2</sup>; 佐藤 啓市<sup>3</sup>; 長田 和雄<sup>4</sup>; 坂東 博<sup>1</sup>  
SADANAGA, Yasuhiro<sup>1\*</sup>; TAKAJI, Ryo<sup>1</sup>; ISHIYAMA, Ayana<sup>1</sup>; MATSUKI, Atsushi<sup>2</sup>; SATO, Keiichi<sup>3</sup>; OSADA, Kazuo<sup>4</sup>;  
BANDOW, Hiroshi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>大阪府立大学, <sup>2</sup>金沢大学, <sup>3</sup>アジア大気汚染研究センター, <sup>4</sup>名古屋大学

<sup>1</sup>Osaka Prefecture University, <sup>2</sup>Kanazawa University, <sup>3</sup>Asia Center for Air Pollution Research, <sup>4</sup>Nagoya University

Peroxyacyl nitrates (PANs) and alkyl nitrates (ANs) act as one of the reservoirs of nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ) in the atmosphere. Since their lifetime is longer than that of  $\text{NO}_x$ , they can be transported over a long-distance and would be important as trans-boundary pollutants. In this research, continuous measurement system of total PANs and ANs in the troposphere has been developed by using a thermal dissociation / cavity attenuated phase shift spectroscopy (TD/CAPS) method. Both PANs and ANs are thermally decomposed to produce  $\text{NO}_2$  and then  $\text{NO}_2$  is measured by CAPS method. This system can observe PANs and ANs with high time resolution while this system cannot separate constituents of PANs and ANs. Total PANs and ANs can be measured separately by setting up decomposition lines at different temperatures.

Continuous field observations of PANs and ANs concentrations have been being carried out at NOTOGRO (NOTO Ground-based Research Observatory) supersite in Suzu, Noto Peninsula, since November 2012.  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}_y$ , total inorganic nitrate ( $\text{T.NO}_3$ ),  $\text{O}_3$  and CO concentrations have also been being observed at NOTOGRO.

$\text{NO}_y$  concentrations were in agreement with the sum of observed  $\text{NO}_y$  components ( $= \text{NO}_x + \text{T.NO}_3 + \text{PANs} + \text{ANs}$ ) regardless of seasons.  $\text{NO}_x$  fractions were the highest in  $\text{NO}_y$  constituents.  $\text{T.NO}_3$  fractions were small in winter and increased in spring. Opposite tendencies were observed for PANs fractions. These reflect that wet deposition of  $\text{T.NO}_3$  is promoted in winter and temperature increasing accelerates decomposition of PANs.

Seasonal variations of both PANs and ANs concentrations showed spring maximum and summer minimum. From winter to spring, both PANs and ANs concentrations from Korea-China air mass origin were higher than those from the other air mass origins. On the other hand, both PANs and ANs concentrations were independent of air mass origins from spring to summer. These indicate that PANs and ANs concentrations in winter and spring are governed by long-range transport and local photochemical productions of PANs and ANs are relatively important from spring to summer. In addition, PANs and ANs diurnal variations being high and low in the daytime and nighttime, respectively, in spring and summer also imply the local photochemical productions of PANs and ANs.

キーワード: 有機硝酸エステル, 反応性総窒素酸化物, 長距離輸送

Keywords: Organic nitrates, Total odd nitrogen species, Long-range transport



## 能登半島で観測されたススと硫酸塩の混合粒子の光吸収特性および形態的特徴 Light absorption and morphological properties of soot-containing particle mixed with sulfate observed at Noto Peninsula

上田 紗也子<sup>1\*</sup>; 中山 智喜<sup>1</sup>; 松見 豊<sup>1</sup>; 竹谷 文一<sup>2</sup>; 足立 光司<sup>3</sup>; 松木 篤<sup>4</sup>; 岩本 洋子<sup>4</sup>; 定永 靖宗<sup>5</sup>  
UEDA, Sayako<sup>1\*</sup>; NAKAYAMA, Tomoki<sup>1</sup>; MATSUMI, Yutaka<sup>1</sup>; TAKETANI, Fumikazu<sup>2</sup>; ADACHI, Kouji<sup>3</sup>; MATSUKI, Atsushi<sup>4</sup>; IWAMOTO, Yoko<sup>4</sup>; SADANAGA, Yasuhiro<sup>5</sup>

<sup>1</sup> 名古屋大学太陽地球環境研究所, <sup>2</sup> 海洋研究開発機構, <sup>3</sup> 気象研究所, <sup>4</sup> 金沢大学, <sup>5</sup> 大阪府立大学  
<sup>1</sup>STEL, Nagoya University, <sup>2</sup>JAMSTEC, <sup>3</sup>Meteorological Research Institute, <sup>4</sup>Kanazawa University, <sup>5</sup>Osaka Prefecture University

大気エアロゾル粒子に含まれるススは、黒色炭素 (BC) を母体とした大気中の主要な光吸収性物質であり、その大気加熱効果は地球の放射収支に正の影響を強く及ぼすとされている。スス粒子の光吸収特性は、硫酸塩や有機物などの被覆物があると、レンズ効果により増すとされている。一方、実際のススを含む粒子の形状・組成は複雑であり、従来のコア・シェル構造の粒子や単純な組成の仮定では、レンズ効果を過剰に評価し得ることが指摘されている (Adachi et al., 2010; Lack and Cappa, 2010; Cappa et al., 2012)。本研究では、東アジアからのアウトフローを対象とし、より aging されたスス粒子を観測するため、能登半島で春季に観測を行った。エアロゾル粒子の光散乱・吸収係数のオンライン測定と電子顕微鏡試料の解析から、ススの被覆による光吸収係数への寄与と個別粒子の形状・組成・混合状態を調べた。

観測は、2013年4月17日から5月14日に金沢大学・能登スーパーサイトで実施した。エアロゾル光散乱・吸収係数は、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 (DMT, PASS-3;  $\lambda = 405, 532, 781 \text{ nm}$ ) を用いて測定した。試料大気を PM1 サイクロンと拡散ドライヤーに通した後、サーモデニューダーに導入し、室温、300 °C、400 °C の3経路を10分毎切り替え測定した。また同経路で SP2 (DMT) により BC 質量濃度と被覆厚を測定した。電子顕微鏡観察用の試料は、大気を拡散ドライヤーに通した後、2段インパクト (50%カットオフ径 1.5、0.3  $\mu\text{m}$ ) で、カーボン補強したコロジオン膜上に採取した。下段の試料について、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、個別粒子形態を観察し、TEM に付属したエネルギー分散形 X 線分光 (EDS) 分析により、個別粒子の元素組成を調べた。さらに、EDS 分析の際の高密度電子線の照射で揮発した後の粒子の観察から、不揮発かつ鎖状形状を有する物質をススとして判別し、その他の物質との混合状態を調べた。

粒子を高温加熱すると、ススを被覆する硫酸塩などが揮発するため、レンズ効果が取り除かれると考えられる。781 nm では有機炭素 (OC) による光吸収の寄与がないと仮定し、室温と 300 °C の光吸収係数の比から BC のレンズ効果による光吸収の増加率を見積もったところ、期間平均で  $23 \pm 25\%$  であった。期間中では、後方流跡解析より上海を経由して輸送された気塊とみられる際に、BC の光吸収の増加率が最も大きい値 (40%以上) であった。この際に採取した TEM 試料では、ススの多くは球に近い形状の硫酸塩に十分被覆された内部混合粒子として観察された。一方、観測期間を通して 300 °C に対する室温の 405 nm 光吸収係数の増加率は、781 nm と比べて低く、特に日本や朝鮮半島を経由した気塊で増加率が負になる傾向があった。405 nm での光吸収の増加率を負に過小評価した要因として、サーモデニューダーでの加熱の際に光吸収性が増す OC が存在した可能性が挙げられる。405 nm の光吸収の増加率が負で 781 nm の増加率が 25% 以下の際の TEM 試料を分析した。上海由来の気塊と同様に、殆どのススが硫酸塩を十分多く付着した内部混合粒子であったが、硫酸塩粒子が凝集した形跡のある非球形の粒子が多く、高密度電子線照射後にスス以外の炭素質の残渣が観察された点も異なった。以上より、本観測手法で見積もられたレンズ効果が、ススを被覆する物質の形状と組成に応じて異なることが示された。

Adachi, K. et al., *J. Geophys. Res.*, 115, D15206 (2010)  
Lack, D. A. and Cappa, C. D., *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 4207-4220 (2010)  
Cappa, C. D. et al., *Science*, 337, 1078-1081 (2012)

キーワード: エアロゾル光学特性, 大気観測, 黒色炭素, 電子顕微鏡, レンズ効果  
Keywords: Aerosol optical properties, Ambient measurement, Black carbon, electron microscope, Lensing effect

## 夏季の能登半島におけるエアロゾルの混合状態 Mixing states of summer time aerosol particles in Noto peninsula

山田 怜奈<sup>1\*</sup>; 上口 友輔<sup>1</sup>; 木ノ内 健人<sup>2</sup>; 岩本 洋子<sup>3</sup>; 上田 紗也子<sup>4</sup>; 足立 光司<sup>5</sup>; 松木 篤<sup>3</sup>  
YAMADA, Reina<sup>1\*</sup>; KAMIGUCHI, Yusuke<sup>1</sup>; KINOUCHI, Kento<sup>2</sup>; IWAMOTO, Yoko<sup>3</sup>; UEDA, Sayako<sup>4</sup>; ADACHI, Kouji<sup>5</sup>  
; MATSUKI, Atsushi<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 金沢大学理工学域, <sup>2</sup> 金沢大学大学院自然科学研究科, <sup>3</sup> 環日本海域環境研究センター, <sup>4</sup> 名古屋大学太陽地球環境研究所,  
<sup>5</sup> 気象研究所

<sup>1</sup>College of Science and Engineering, Kanazawa University, <sup>2</sup>Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, <sup>3</sup>Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University, <sup>4</sup>Solar-Terrestrial Environment Laboratory, Nagoya University, <sup>5</sup>Meteorological Research Institute

エアロゾル粒子の特徴を決める要素の一つに、混合状態が挙げられ、その気候影響を評価する上でも重要である。近年、能登での複数年にわたる観測より、従来あまり注目されてこなかった夏季に、エアロゾル粒子が高い個数濃度を示すことが明らかになった。そこで本研究では透過型電子顕微鏡 (TEM) を使用し、夏季のエアロゾル粒子の成分や混合状態を分析することで、その特徴を明らかにすることを目的とした。能登半島の先端に位置する観測サイト NOTOGRO (NOTO Ground-based Research Observatory) において、6月9日から8月23日まで間、ほぼ毎日サンプリングを行い、その中から特に高濃度イベントのものを選出し、分析を行った。夏季には太平洋側から気塊が流入する傾向があるが、夏の高濃度イベント時でも大陸側からの流入を含む、いくつか異なる流入パターンが存在することがわかった。また、流入経路により、その主な成分も異なることを確認した。一方、夏のサンプル全体を通して、多くの粒子が内部混合をしており、微小な粒径では有機物の、粗大な粒径では硫酸塩の割合がそれぞれ高い傾向を示した。以上の結果は、中部日本の遠隔地域において夏季に高濃度で観測されるエアロゾル粒子の混合状態が、流入経路などの違いなどに応じて、それぞれのイベントごと、また粒径別に大きく変化することを示している。

キーワード: 大気エアロゾル, 混合状態, 有機エアロゾル粒子, 硫酸塩エアロゾル粒子

Keywords: atmospheric aerosols, mixing state, organic aerosol particles, sulfate aerosol particles

## 能登半島における新粒子生成イベントの観測 Observation of new particle formation event at Noto peninsula

鏡味 沙良<sup>1\*</sup>; 松木 篤<sup>2</sup>; 岩本 洋子<sup>2</sup>; 木ノ内 健人<sup>3</sup>  
KAGAMI, Sara<sup>1\*</sup>; MATSUKI, Atsushi<sup>2</sup>; IWAMOTO, Yoko<sup>2</sup>; KINOUCHI, Kento<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 金沢大学理工学域, <sup>2</sup> 環日本海域環境研究センター, <sup>3</sup> 金沢大学大学院自然科学研究科

<sup>1</sup>College of Science and Engineering, Kanazawa University, <sup>2</sup>Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University, <sup>3</sup>Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University

新粒子生成は、雲凝結核となりうる大気エアロゾル粒子の個数濃度を増加させる重要な供給源の一つであり、地球上の気候に重要な影響力を持っている。能登半島にある大気観測サイト NOTOGRO において、2012年10月から2013年9月にかけて、大気エアロゾル粒径分布の観測が行われた。これは長期間にわたって日本海沿岸地域における新粒子生成イベントを観測した数少ない報告となる。観測した新粒子生成イベントは、既存粒子数濃度を表すパラメータである Condensation Sink (CS) が相対的に低下した時に発生する傾向がみられた。気象条件と比較すると、イベントは日射のある時間帯に集中的で、冬季と夏季には降雨によって既存粒子数濃度が低下することが引き金となる傾向がよい。一方、秋季と春季に観測されたイベントは相対湿度が著しく低い日に集中的に観測された。以上のことから、新粒子生成イベントが起きやすい条件が、冬季には冬季季節風、夏季には梅雨と台風、秋季と春季には移動性高気圧というふうに、観測地域の気候の季節変化の特徴と密接に関係しているものと考えられる。

キーワード: 大気エアロゾル, 新粒子生成, Condensation Sink, 降水, 季節変化

Keywords: atmospheric aerosol, new particle formation, condensation sink, precipitation, seasonal variation

## 夏季富士山頂における, Hg/CO比を用いた大気中水銀の起源と汚染解析 Origin of atmospheric gaseous mercury using the Hg/CO ratio in pollution plume observed at Mt. Fuji Weather Station

永淵 修<sup>1\*</sup>; 横田 久里子<sup>2</sup>; 加藤 俊吾<sup>3</sup>; 尾坂 兼一<sup>1</sup>; 中澤 暦<sup>1</sup>; 古賀 勝<sup>1</sup>; 菱田 尚子<sup>1</sup>; 西田 友規<sup>1</sup>  
NAGAFUCHI, Osamu<sup>1\*</sup>; YOKOTA, Kuriko<sup>2</sup>; KATO, Syungo<sup>3</sup>; OSAKA, Ken'ichi<sup>1</sup>; NAKAZAWA, Koyomi<sup>1</sup>; KOGA, Masaru<sup>1</sup>; HISHIDA, Naoko<sup>1</sup>; NISHIDA, Yuki<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 滋賀県立大学, <sup>2</sup> 豊橋技術科学大学, <sup>3</sup> 首都大学東京

<sup>1</sup>the University of Shiga Prefecture, <sup>2</sup>Toyohashi university of technology, <sup>3</sup>Tokyo Metropolitan University

Mercury (Hg) is a global pollutant, which is dispersed worldwide mainly in gaseous elemental form via long-range atmospheric transport. Due to the increasing fossil fuel consumptions and industrial emissions, Asia now contributes more than 50% of the global anthropogenic Hg emission with China being the largest atmospheric Hg emitter. Previous studies have demonstrated that the trans-Pacific Asian Hg export could impact North America. Therefore, we would like to study its transport mechanism in the free troposphere by monitoring atmospheric Hg concentrations at high elevation site in Japan. The sampling site is at the summit of Mt. Fuji Weather Station, which is 3,777 m above sea level.

Gaseous mercury and particulate mercury in the atmosphere were separately collected by using a mercury sampler developed by Kagaya et al., (2007). A quartz filter (Palflex2000, Tokyo Dylec) was attached at the tip of a mercury absorbing tube in which amalgamated gold was impregnated, and the air was aspirated by an air pump through the filter and the mercury absorbing tube at a rate of 0.5L/min. Particulate mercury was filtered by the quartz filter and gaseous mercury was absorbed by the amalgamated gold in the tube. Both particulate and gaseous mercury were analyzed by an atomic absorbance spectrophotometer (Nippon Instruments, MA-2000) after vaporization by heating.

The mercury sampler was set in a place 5m or more away from the building at summit of Mt. Fuji (N35.21'.38", E138.43'39"). The sampling was performed from 11 to 18 August, 2008. The filter and the absorbing tube were changed with 12-24 hour-intervals.

Atmospheric mercury concentrations observed at summit of Mt. Fuji and Japan. High concentrations of both gaseous and particulate mercuries were observed at the summit of Mt. Fuji. Swartzendruber et al. reported the gaseous and particulate mercury concentrations in the free troposphere at the Mt. Bachelor as 1.54 and 0.0043 ng/m<sup>3</sup>, respectively. Hans R. Friedli et al reported that gaseous elemental mercury were found in industrial plumes exiting China, Korea, and Japan ~6.3ng/ m<sup>3</sup>, ~3ng/ m<sup>3</sup> and ~3ng/ m<sup>3</sup>, respectively. The higher atmospheric mercury concentrations at the summit of Mt. Fuji may imply that there is a specific pollution source in the East Asia. Because from the result of the back trajectory calculation, the air mass came from the China during this observation periods.



粗大粒子、微細粒子中の鉛化学種およびその形成過程に関して  
Clarification of lead (Pb) species and its formation mechanisms in coarse and fine aerosol particles using X-ray absorpt

坂田 昂平<sup>1\*</sup>; 坂口 綾<sup>1</sup>; 谷水 雅治<sup>2</sup>; 高橋 嘉夫<sup>1</sup>  
SAKATA, Kohei<sup>1\*</sup>; SAKAGUCHI, Aya<sup>1</sup>; TANIMIZU, Masaharu<sup>2</sup>; TAKAHASHI, Yoshio<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 広島大学大学院理学研究科, <sup>2</sup> 海洋開発研究機構  
<sup>1</sup>Graduate school of Science, Hiroshima University, <sup>2</sup>JAMSTEC

There are very few studies on chemical speciation and atmospheric chemistry of trace elements. Among the trace elements in the aerosol particles, lead(Pb) has long been measured due to the toxicity of this element. The measurement of Pb isotope ratios in aerosol particles has also been employed as a powerful tracer for air-mass transportation because Pb isotope ratios differ significantly depending on the emission area/source. However the speciation of Pb has not been clarified, although their solubility is important to estimate the health effects for human/animal body. Furthermore, Pb in the aerosol particle is the dominant source of Pb, which is used as oceanic circulation tracer, in the surface seawater. Thus, the speciation of Pb in the aerosol particle is one of the important issue. In this study, we attempted to determine the Pb species in aerosol samples using X-ray absorption fine structure (XAFS) analysis.

Size-fractionated aerosol particles were collected by a high-volume aerosol sampler with cascade impactor at Higashi-Hiroshima. Lead LIII-edge (absorption edge: 13.04 keV) X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectra were recorded on SPring-8 on BL01B1 and at KEK PF-AR on NW10A to identify the Pb species. The analyzed sample-sets of size-fractionated aerosol particles are follows: Spring (Asian dust event), summer (two sample sets), fall, and winter (transboundary pollution event).

Lead species in size-fractionated aerosol particles are different between fine and coarse aerosol particles. In the fine aerosol particles, the dominant Pb species were two or three components,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{PbC}_2\text{O}_4$ , in all seasons. That is, the seasonal variation of Pb species in the fine aerosol was not found. It is because the Pb species in the fine aerosol particles are formed by uniform chemical reaction with  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  and oxalic acid in droplet through a year. Pb species in the coarse aerosol particles, except for on Asian dust event, were  $2\text{PbCO}_3\text{-Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{PbC}_2\text{O}_4$ . These  $2\text{PbCO}_3\text{-Pb}(\text{OH})_2$  and partial  $\text{PbC}_2\text{O}_4$  were derived from road dust, and  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  in coarse aerosol particles was formed by chemical reactions with  $\text{HNO}_3$  on the surface of the particle. In Asian dust event, the coarse aerosol particles showed  $\text{PbSiO}_3$  as major Pb species, although other species,  $2\text{PbCO}_3\text{-Pb}(\text{OH})_2$  and  $\text{PbC}_2\text{O}_4$ , were also obtained. Thus we could found the clear seasonal variation in the coarse aerosol particles. These results will be able to estimate the accurate estimation of Pb solubility to the surface seawater.

## CARIBICで観測された上部対流圏の塩化メチル変動：広域分布と夏季のアジアモンスーンからの流出 Methyl chloride in the upper troposphere observed by CARIBIC: large-scale distributions and Asian summer monsoon outflow

梅澤 拓<sup>1\*</sup>; K. Baker Angela<sup>1</sup>; Oram David<sup>2</sup>; Sauvage Carina<sup>1</sup>; O'Sullivan Debbie<sup>2</sup>; Rauthe-Schoech Armin<sup>1</sup>; A. Montzka Stephen<sup>3</sup>; Zahn Andreas<sup>4</sup>; A.M. Brenninkmeijer Carl<sup>1</sup>  
UMEZAWA, Taku<sup>1\*</sup>; K. BAKER, Angela<sup>1</sup>; ORAM, David<sup>2</sup>; SAUVAGE, Carina<sup>1</sup>; O'SULLIVAN, Debbie<sup>2</sup>; RAUTHE-SCHOECH, Armin<sup>1</sup>; A. MONTZKA, Stephen<sup>3</sup>; ZAHN, Andreas<sup>4</sup>; A.M. BRENNINKMEIJER, Carl<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ドイツマックスプランク化学研究所, <sup>2</sup> 英国イーストアングリア大学, <sup>3</sup> 米国海洋大気庁地球システム調査研究所, <sup>4</sup> ドイツカールスルーエ工科大学

<sup>1</sup>Max Planck Institute for Chemistry, <sup>2</sup>National Centre for Atmospheric Science, School of Environmental Sciences, University of East Anglia, <sup>3</sup>Earth System Research Laboratory, NOAA, <sup>4</sup>Institute for Meteorology and Climate Research, Karlsruhe Institute of Technology

CARIBIC is a flying observatory onboard a Lufthansa A340-600 aircraft that observes various atmospheric compounds at almost monthly intervals. In this study, we present spatial and temporal variations of methyl chloride (CH<sub>3</sub>Cl) in the upper troposphere (UT) observed mainly by CARIBIC for the years 2005-2011. The CH<sub>3</sub>Cl mixing ratio in the UT over Europe was higher than that observed at a European surface baseline station throughout the year, indicative of a persistent positive vertical gradient at NH mid latitudes. A series of flights over Africa and South Asia show that CH<sub>3</sub>Cl mixing ratios increase toward tropical latitudes, and the observed UT CH<sub>3</sub>Cl level over these two regions and the Atlantic was higher than that measured at remote surface sites. Strong emissions of CH<sub>3</sub>Cl in the tropics combined with meridional air transport through the UT may explain such vertical and latitudinal gradients. Comparisons with carbon monoxide (CO) data indicate that non-combustion sources in the tropics dominantly contribute to forming the latitudinal gradient of CH<sub>3</sub>Cl in the UT. We also observed elevated mixing ratios of CH<sub>3</sub>Cl and CO in air influenced by biomass burning in South America and Africa, and the emission ratios derived for CH<sub>3</sub>Cl to CO in those regions agree with previous observations. In contrast, correlations indicate a high CH<sub>3</sub>Cl to CO ratio of 2.9±0.5 ppt ppb<sup>-1</sup> in the Asian summer monsoon anticyclone and domestic biofuel emissions in South Asia are inferred to be responsible. We estimated the CH<sub>3</sub>Cl emission in South Asia to be 134±23 Gg Cl yr<sup>-1</sup>, which is higher than a previous estimate due to the higher CH<sub>3</sub>Cl to CO ratio observed in this study.

キーワード: CARIBIC, 航空機観測, 塩化メチル, 上部対流圏

Keywords: CARIBIC, aircraft observation, methyl chloride, upper troposphere

2009/2010年のエルニーニョ時に西部太平洋で観測された年平均APOの赤道極大の平坦化  
Flattening of the equatorial bulge of annual mean APO observed in the Western Pacific during the 09/10 El Nino event

遠嶋 康徳<sup>1\*</sup>; 向井 人史<sup>1</sup>; 町田 敏暢<sup>1</sup>; 寺尾 有希夫<sup>1</sup>; 野尻 幸宏<sup>1</sup>  
TOHJIMA, Yasunori<sup>1\*</sup>; MUKAI, Hitoshi<sup>1</sup>; MACHIDA, Toshinobu<sup>1</sup>; TERAOKA, Yukio<sup>1</sup>; NOJIRI, Yukihiro<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 国立環境研究所

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

A tracer known as atmospheric potential oxygen ( $APO=O_2+1.1\times CO_2$ ) has been proved to be useful to study air-sea gas exchange. Although both atmospheric  $CO_2$  and  $O_2$  concentrations are affected from the air-sea and air-land gas exchanges, APO mainly reflect the air-sea gas exchange because APO is invariant with respect to the land biotic gas exchanges (-1.1 in the definition represents the molar land biotic  $-O_2:C$  exchange ratio). To investigate the spatio-temporal variations in the APO over the Pacific region, we have been observing the atmospheric  $CO_2$  and  $O_2$  concentrations onboard commercial cargo ships sailing between Japan and US/Canada and Australia/New Zealand since December 2001. Our previous studies based on the shipboard flask measurements for 7-year period (2002-2008) revealed that the average latitudinal distribution of the annual-mean APO in the Western Pacific (from 40 deg. S to 50 deg. N) show a maximum near the equator and decreasing trends toward the mid-latitude in both hemisphere (Tohjima et al, 2012). This latitudinal distribution of the annual-mean APO is mainly attributed to the latitudinal differences in the air-sea gas exchange: outgassing fluxes around the equator and ingassing fluxes in the mid and high latitude. In the previous study, the equatorial bulge was robust and always observed during the 7-year period. However, the equatorial bulge disappeared and the latitudinal distribution was flattened especially in the Southern Hemisphere during the period from July 2009 to June 2010, when the most recent El Nino event occurred. Simulated APO based on an atmospheric transport model (NIES99) driven by a set of climatological oceanic  $O_2$  and  $CO_2$  fluxes also shows suppression of the equatorial bulge during El Nino periods, indicating that the atmospheric transport substantially contributes to the inter-annual change in the latitudinal distribution of the annual-mean APO. The simulated APO, however, cannot fully reconstruct the flattening of APO in the Southern Hemisphere. Thus, the suppression of the Eastern Pacific upwelling during the El Nino period might reduce  $O_2$  and/or  $CO_2$  outgassing around the equatorial ocean.

キーワード: 大気ポテンシャル酸素, APO, 大気?海洋ガス交換, エルニーニョ, 西部太平洋熱帯域

Keywords: atmospheric potential oxygen, APO, air-sea gas exchange, El Nino, Tropical western Pacific ocean

## 大気-森林間の酸素と二酸化炭素の交換比の観測に基づく森林の生態系呼吸量と光合成量の分離評価

### Separation of gross primary production and ecosystem respiration of a Japanese forest using atmospheric O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratio

石戸谷 重之<sup>1\*</sup>; 村山 昌平<sup>1</sup>; 近藤 裕昭<sup>1</sup>; 三枝 信子<sup>2</sup>; 岸本文紅<sup>3</sup>; 山本 晋<sup>1</sup>

ISHIDOYA, Shigeyuki<sup>1\*</sup>; MURAYAMA, Shohei<sup>1</sup>; KONDO, Hiroaki<sup>1</sup>; SAIGUSA, Nobuko<sup>2</sup>; KISHIMOTO, Ayaka<sup>3</sup>; YAMAMOTO, Susumu<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 産業技術総合研究所, <sup>2</sup> 国立環境研究所, <sup>3</sup> 農業環境技術研究所

<sup>1</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), <sup>2</sup>National Institute for Environmental Studies,

<sup>3</sup>National Institute for Agro-Environmental Sciences (NIAES)

大気中 O<sub>2</sub> 濃度 ( $\delta(O_2/N_2)$ ) の高精度観測は全球 CO<sub>2</sub> 収支推定の有力な手法であり、1990 年代初頭より全球的な観測が展開されている (e.g. Manning and Keeling, 2006)。 $\delta(O_2/N_2)$  を用いた全球 CO<sub>2</sub> 収支解析には大気-陸上生物圏間の平均 O<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> 交換比 (ER = -O<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> molar exchange ratio) が必要であり、初期の研究では Keeling (1988) により各種有機物の元素存在度分析結果に基づいて報告された 1.05 の値が、近年の研究では Severinghaus (1995) により改訂された 1.1 の値が広く用いられている。しかしながら、Seibt et al. (2004) および Ishidoya et al. (2013) が森林の呼吸および光合成の ER 観測値と森林内の O<sub>2</sub> および CO<sub>2</sub> の収支に基づいて推定した大気-森林間フラックスの ER (ER<sub>F</sub>) は、1.1 とは大きく異なる値であった。また森林が CO<sub>2</sub> を吸収する際の ER<sub>F</sub> として、Seibt et al. (2004) では 1.1 より大きい値が、Ishidoya et al. (2013) では 1.0 より小さい値がそれぞれ報告されており、両者で逆の傾向の結果が得られている。そのため、大気-陸上生物圏間平均 ER の検証のためには、各種森林における ER<sub>F</sub> 値の直接観測が強く望まれる。また ER<sub>F</sub> の直接観測が可能になれば、渦相関法により観測された大気?森林間 CO<sub>2</sub> フラックスを、光合成量 (GPP: Gross Primary Production) と生態系呼吸量 (RE: Ecosystem Respiration) とに分離して評価することも可能になる。そのため本研究では岐阜県高山市乗鞍岳中腹の冷温帯落葉広葉樹林内観測サイト (TKY サイト; 36° 09' N, 137° 25' E, 1420 m a.s.l.) において傾度法 (aerodynamic method) (Yamamoto et al., 1999) による解析を適用することで、ER<sub>F</sub> 値の初めての直接観測例として 2013 年夏期の平均 ER<sub>F</sub> 値を観測するとともに、得られた結果を GPP と RE の分離評価に応用したので報告する (Ishidoya et al., in preparation)。

傾度法の適用のためには森林樹冠上の複数高度での観測が必要であるため、本研究では TKY サイト樹冠上の高度 18 および 27 m の 2 高度において、燃料電池式分析計 (Goto et al., 2013) と非分散型赤外分析計とを用いて  $\delta(O_2/N_2)$  と CO<sub>2</sub> 濃度の連続観測を行なった。観測は 2013 年 5 月 24-8 月 28 日の期間に行なわれた。ER<sub>F</sub> は、森林内の鉛直拡散係数が O<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> とで等しいと仮定し、高度 18 と 27 m の  $\delta(O_2/N_2)$  差 ( $\Delta\delta(O_2/N_2)$ ) と同 CO<sub>2</sub> 濃度差 ( $\Delta CO_2$ ) の比を用いることで計算される。ただし、 $\delta(O_2/N_2)$  の測定精度は連続的な ER<sub>F</sub> の変化を導出するには不十分であるため、各日の  $\Delta\delta(O_2/N_2)$  ( $\Delta CO_2$ ) 値を全て同一日に重ね合わせることで得られた観測期間平均の気候値的な  $\Delta\delta(O_2/N_2)$  ( $\Delta CO_2$ ) 日変化に基づいて ER<sub>F</sub> を計算した。その結果、観測期間平均の日平均 ER<sub>F</sub> として  $0.79 \pm 0.07$  の値が得られた。この値は、森林が CO<sub>2</sub> を吸収する際に ER<sub>F</sub> が 1.0 より小さい値を示すことを予測した Ishidoya et al. (2013) と整合的である。得られた日平均 ER<sub>F</sub> と、光合成の ER として Calvin-Benson-Bassham サイクルから予測される 1.00、および生態系呼吸の ER として Ishidoya et al. (2013) により報告された TKY サイト土壌呼吸における  $1.11 \pm 0.01$  の値をそれぞれ与えることで、大気-森林間 CO<sub>2</sub> フラックス観測値 (Saigusa et al., 2005) に基づく生態系純一次生産 (NEP: Net Ecosystem Production,  $NEP = GPP - RE$ ) を GPP と RE とに分離して評価した。得られた RE および GPP は、Saigusa et al. (2005) による呼吸温度関数から推定された RE とそれに基づく GPP よりそれぞれ 1.6 および 1.3 倍大きく、チャンバーによる土壌呼吸観測値 (Mo et al., 2005) から推定した RE とそれに基づく GPP と整合的な値であった。今後、 $\delta(O_2/N_2)$  による全球 CO<sub>2</sub> 収支解析の検証と、GPP および RE 分離推定の高精度化のため、各種森林における ER<sub>F</sub> 観測の展開とそのさらなる精密観測法の開発が重要な課題となる。

キーワード: 大気中 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 比, 大気-森林間 O<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> 交換比, 光合成, 生態系呼吸, 森林炭素収支

Keywords: atmospheric O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratio, O<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> exchange ratio between a forest and the atmosphere, gross primary production, ecosystem respiration, forest carbon cycle



## 民間航空機によって観測された上部対流圏/下部成層圏温室効果気体の季節変化 Seasonal changes of greenhouse gases in the upper troposphere/lower stratosphere observed by commercial airliner

澤 庸介<sup>1\*</sup>; 町田 敏暢<sup>2</sup>; 松枝 秀和<sup>1</sup>; 丹羽 洋介<sup>1</sup>; 坪井 一寛<sup>1</sup>; 村山 昌平<sup>3</sup>; 森本 真司<sup>4</sup>; 青木 周司<sup>4</sup>  
SAWA, Yousuke<sup>1\*</sup>; MACHIDA, Toshinobu<sup>2</sup>; MATSUEDA, Hidekazu<sup>1</sup>; NIWA, Yosuke<sup>1</sup>; TSUBOI, Kazuhiro<sup>1</sup>; MURAYAMA, Shohei<sup>3</sup>; MORIMOTO, Shinji<sup>4</sup>; AOKI, Shuji<sup>4</sup>

<sup>1</sup> 気象研究所, <sup>2</sup> 国立環境研究所, <sup>3</sup> 産業技術総合研究所, <sup>4</sup> 東北大学

<sup>1</sup>Meteorological Research Institute, <sup>2</sup>National Institute for Environmental Studies, <sup>3</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, <sup>4</sup>Tohoku University

Atmospheric mixing ratios of greenhouse gases at about 11 km altitude were analyzed from monthly air sampling aboard commercial airliner during the flights between Europe and Japan from April 2012 to August 2013. Compared to the subtropic, higher CH<sub>4</sub> and SF<sub>6</sub> mixing ratios, similar values of N<sub>2</sub>O, and larger seasonal changes of CO<sub>2</sub> were found in the upper troposphere. CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O and SF<sub>6</sub> in the lower stratosphere, above the tropopause up to 30 K in potential temperature, showed simultaneous increases from June to October, and faster decreases at higher altitudes from January to March. Mean age of the air in the lower stratosphere was estimated based on SF<sub>6</sub> mixing ratios to be about 2 years in late spring and 1 year in autumn, suggesting stronger influences on the mixing ratios in the stratosphere from troposphere in summer.

キーワード: 大気化学, 温室効果気体, 上部対流圏・下部成層圏

Keywords: Atmospheric Chemistry, Greenhouse Gas, Upper Troposphere/Lower Stratosphere

## 日本上空の成層圏下部におけるメタン濃度と炭素同位体比の長期変化 Long-term changes of CH<sub>4</sub> concentration and its carbon isotopic ratio in the lower stratosphere over Japan

菅原 敏<sup>1\*</sup>; 森本 真司<sup>2</sup>; 梅澤 拓<sup>3</sup>; 青木 周司<sup>2</sup>; 中澤 高浩<sup>2</sup>; 石戸谷 重之<sup>4</sup>; 豊田 栄<sup>5</sup>; 本田 秀之<sup>6</sup>  
SUGAWARA, Satoshi<sup>1\*</sup>; MORIMOTO, Shinji<sup>2</sup>; UMEZAWA, Taku<sup>3</sup>; AOKI, Shuji<sup>2</sup>; NAKAZAWA, Takakiyo<sup>2</sup>; ISHIDOYA, Shigeyuki<sup>4</sup>; TOYODA, Sakae<sup>5</sup>; HONDA, Hideyuki<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> Max Planck Institute for Chemistry, <sup>4</sup> 産業技術総合研究所, <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> Max Planck Institute for Chemistry, <sup>4</sup> AIST, <sup>5</sup> Tokyo Institute of Technology, <sup>6</sup> ISAS/JAXA

It is expected that d13C of CH<sub>4</sub> provides us with useful information not only about CH<sub>4</sub> emissions from biogenic and abio-genic sources but also about its oxidation process in the atmosphere. Therefore, measurements of d13C have been carried out for the major CH<sub>4</sub> sources as well as for the background atmosphere. However, the measurements are still insufficient for elucidating the CH<sub>4</sub> cycle on the earth's surface. In the stratosphere, CH<sub>4</sub> is destroyed by reactions with OH, O(1D) and Cl atom. These destruction processes play an important role in the stratospheric chemistry, but the respective contributions to the CH<sub>4</sub> loss and their temporal changes have not been yet well understood quantitatively. Measurements of the isotopic ratios of the stratospheric CH<sub>4</sub> are one of the most promising methods to detect possible change of the CH<sub>4</sub> destruction processes in the stratosphere on the basis of the different isotopic fractionations occurring in the different reactions. However, only a few measurements have been made so far, due mainly to difficulty of collecting air samples in the stratosphere. Systematic collections of stratospheric air samples have been carried out over Japan since 1985 using a balloon-borne cryogenic sampler. We analyzed the air samples collected in the period of 1994-2010 for concentrations of CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and SF<sub>6</sub>, and d13C of CH<sub>4</sub>. In this study, we report the preliminary results of the long-term change of d13C of CH<sub>4</sub> in the stratosphere. Almost linear and compact relationships between CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O concentrations were found for the all observations in the different years. CH<sub>4</sub> concentration and d13C also showed compact relationships in the lower stratosphere, although those in the mid-stratosphere were less correlated. The tight correlations between CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O in spite of the different destruction processes suggest that the ratio of both destruction rates has been kept as almost constant during the transport process in the stratosphere. It is well known that tropospheric CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O have been secularly increasing in the recent decades. Such increasing trends should have been propagated into the stratosphere, and the compact relationships between the stratospheric CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O would change depending on their increase rates. To elucidate an inter-annual changes of the stratospheric CH<sub>4</sub> and its d13C, we employed N<sub>2</sub>O-loss, instead of the N<sub>2</sub>O concentration, as an indicator of how the chemical reactions have proceeded during the stratospheric transport. The N<sub>2</sub>O-loss was calculated as a concentration difference between the tropical troposphere and the stratosphere by considering the mean age of air estimated from CO<sub>2</sub> and SF<sub>6</sub> concentrations. This procedure eliminates the effect of the secular N<sub>2</sub>O increase from the relationships between CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O, and enables us to detect possible change in the stratospheric CH<sub>4</sub>. As a result, we found that the CH<sub>4</sub> concentration increased at a rate of 4.5±0.9 ppbv/year in the lower stratosphere during 16 years. This increase rate is consistent with those observed in the troposphere. The same technique was applied to the correlations between CH<sub>4</sub> concentration and d13C, and we found no significant changes of d13C in the lower stratosphere. Considering the fact that d13C in the troposphere also does not show a clear trend in a recent decade, our result implies that the relative contributions of the CH<sub>4</sub> destruction processes have been unchanged in the lower stratosphere over the observed period.

キーワード: 成層圏メタン, 炭素同位体比

Keywords: stratospheric methane, carbon isotopic ratio

## バイオマス燃焼からの揮発性有機化合物の放出量の燃焼状態依存性に関する室内実験 Laboratory biomass burning experiments to investigate the dependence of emissions of volatile organic compounds on burni

猪俣 敏<sup>1\*</sup>; 谷本 浩志<sup>1</sup>; 潘 小楽<sup>2</sup>; 竹谷 文一<sup>2</sup>; 駒崎 雄一<sup>2</sup>; 宮川 拓真<sup>2</sup>; 金谷 有剛<sup>2</sup>  
INOMATA, Satoshi<sup>1\*</sup>; TANIMOTO, Hiroshi<sup>1</sup>; PAN, Xiaole<sup>2</sup>; TAKETANI, Fumikazu<sup>2</sup>; KOMAZAKI, Yuichi<sup>2</sup>; MIYAKAWA, Takuma<sup>2</sup>; KANAYA, Yugo<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 国立環境研究所, <sup>2</sup> 海洋研究開発機構  
<sup>1</sup>NIES, <sup>2</sup>JAMSTEC

バイオマス燃焼は、大気中への粒子状およびガス状有機化合物の大きなソースとなっている。<sup>1</sup> 我々のグループでは、2010年5-6月に中国長江デルタから北に約180kmの地点(如東)で大気観測を行い、観測期間に農作物残渣の野焼き由来と考えられる気塊を何度にもわたって観測した。粒子に関しては、元素炭素(EC)、有機炭素(OC)ともに、都市大気由来の気塊よりもバイオマス燃焼由来の気塊でCOに対して高い増大比が観測された。<sup>2</sup> ガス状有機化合物に関しては、バイオマス燃焼時には、特に含酸素揮発性有機化合物(OVOC)の占める割合がかなり大きいことがわかった。<sup>3</sup> これらの観測事実を検証するため、中国観測地点付近の農作物残渣を持ち帰り、室内で燃焼実験を行った。

実験では、麦わらとアブラナの2種類の試料を用いた。ガス状成分としては、CO<sub>2</sub>とCOを1秒間隔で、揮発性有機化合物(VOC)に関しては陽子移動反応質量分析計を用いて約2秒間隔で、OVOC、芳香族炭化水素を中心に測定した。粒子に関しては、個数密度をOPCで、黒色炭素(BC)および有機粒子の数密度をSP2(Single Particle Soot Photometer)を用いて計測した。本発表では、ガス状VOCの結果を主に発表する。

燃焼の状態は、flamingとsmolderingとその中間状態に大きく分けられる。燃焼状態の指標として、MCE(modified combustion efficiency,  $\Delta CO_2 / (\Delta CO_2 + \Delta CO)$ )が用いられ、0.99付近がflaming、0.65~0.85がsmolderingとされている。<sup>1</sup> 実験では、MCEが0.8から1での燃焼状態を作ることができ、VOCの放出量の燃焼状態依存性について調べることができた。測定したVOCのうち、ベンゼンのみ、MCE依存が顕著にはみられず、このことからベンゼンは燃焼時の一次生成物と考えられる。一方、他のVOCに関しては、MCEの値が小さくなるにつれ、COに対する放出量が増大する傾向がみられ、smoldering時に二次生成していることが示唆された。そのため、COに対するVOCの放出量の比は、燃焼状態の違いで大きく変動することが、本室内実験でわかった。

### References

- 1) Akagi et al., Atmos. Chem. Phys. 11, 4039-4072, 2011.
- 2) Pan et al., J. Geophys. Res. 117, D22304, 2012.
- 3) Kudo et al., submitted to J. Geophys. Res., 2013.

キーワード: バイオマス燃焼, 揮発性有機化合物, 農作物残渣, 燃焼効率, PTR-MS, SP2

Keywords: Biomass burning, Volatile organic compounds, Crop residue, Combustion efficiency, PTR-MS, SP2

## ガソリン乗用車から排出される VOC に関するオゾン生成ポテンシャル Impact of VOC emission from gasoline cars on ozone formation

山田 裕之<sup>1\*</sup>; 猪俣 敏<sup>2</sup>; 谷本 浩志<sup>2</sup>  
HIROYUKI, Yamada<sup>1\*</sup>; INOMATA, Satoshi<sup>2</sup>; TANIMOTO, Hiroshi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 交通安全環境研究所, <sup>2</sup> 国立環境研究所

<sup>1</sup>National Traffic Safety and Environment Laboratory, <sup>2</sup>National Institute for Environmental Studies

都市大気においてしばしば問題となるオゾンは、揮発性有機化合物 (VOC) と NO<sub>x</sub> の大気中における反応により生成されることが知られている。従って都市大気においてオゾン濃度を良好な状態に保つためには、これら前駆物質を削減する必要がある。

そのため固定発生源、移動発生源双方において前駆物質の削減が行われている。この中で VOC に関しては、物質ごとにオゾン生成への寄与度は異なることが知られているが、排出量管理はオゾン生成能の違いを考慮せず、VOC 排出総量で評価が行われている。そこで、本研究では移動発生源として大きな VOC 排出割合を占めるガソリン乗用車からの VOC 排出について、Maximum Increment Reactivity (MIR) に基づくオゾン生成能を用いて評価を行う。

一般に自動車からの VOC 排出においては、テールパイプからのエンジン排気エミッションが注目されるが、以前の研究において駐車中のガソリン車からの蒸発ガスが、テールパイプを凌ぐ排出であることを示した。そのため本研究ではテールパイプエミッションのみならず、蒸発ガスに関して、その成分分析を行い、それぞれのオゾン生成ポテンシャルを算出する。

キーワード: オゾン, オゾン生成ポテンシャル, 蒸発ガス, ガソリン車, テールパイプエミッション

Keywords: ozone, ozone formation potential, evaporative emissions, gasoline cars, tailpipe emissions



## VOC/NO<sub>x</sub>/O<sub>3</sub> 反応系に関する有機硝酸生成計測法の改良 Improvement of measurement system for organic nitrates produced in the mixture of VOC, NO<sub>x</sub> and O<sub>3</sub>

松本 淳<sup>1\*</sup>

MATSUMOTO, Jun<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 早稲田大学人間科学学術院

<sup>1</sup> Faculty of Human Sciences, Waseda University

【はじめに】 有機硝酸類 ONs は、揮発性有機化合物 VOC を前駆体とする大気中での二次有機エアロゾル SOA の生成過程における中間生成物の一種に挙げられる。また、対流圏でのオゾン (O<sub>3</sub>) 生成過程での過酸化ラジカル RO<sub>2</sub> による NO 酸化において、NO<sub>2</sub> を生成せずに ONs となる割合 (分岐比) は、NO-NO<sub>2</sub> 連鎖反応における O<sub>3</sub> 生成効率に影響する。したがって、SOA や O<sub>3</sub> に関連する大気質評価には、ONs 生成挙動の把握が重要である。すなわち、VOC を含む大気試料が酸化反応によって生成する ONs 量、有機硝酸生成能を新たに考える必要がある。二次生成 ONs は前駆体 VOC と同様に多種多様であるため、ONs 全成分を数え落とし無く網羅して捕捉する包括的計測法が有効である。そこで発表者は、VOC 試料の有機硝酸生成能の評価を目指して、熱分解レーザー誘起蛍光法 (TD-LIF) ONs 計を活用し、VOC 酸化反応系にて二次生成 ONs 量 (dONs) を計測する研究を実施している。今回は、これまでの試作型反応容器よりも大型の反応容器を新作し、その使用条件や性能について調査した。本発表では、VOC 標準試料に NO, O<sub>3</sub> を添加し、新型反応容器にて反応させた後の dONs を計測した室内実験の結果を紹介し、本手法の可能性を検証する。

【原理・方法】 TD-LIF 法では、窒素酸化物を含む試料を加熱して生成する NO<sub>2</sub> のうち、360 °C前後での増分をアルキルナイトレート ANs 由来、170 °C前後での増分をペルオキシアルキルナイトレート PANs 由来、としたうえで、ONs = ANs + PANs を算出した。今回は、ガス状と粒子状の成分を区別しない総量を計測したが、経験上、ONs はガス状成分が支配的と考えられる。実験は、VOC 標準試料、NO 標準ガス、O<sub>3</sub> 発生器からのガス、を二重管フローチューブ式のガラス製反応容器 (内径 143 mm, 長さ 500 mm, 実効反応体積 6.4 L, 流量 0.86 SLM での反応時間 7.5 分、光照射なし) の入口側から導入し、出口側にて TD-LIF 計による ONs 計測を行なった。VOC による有機硝酸生成量 dONs は、VOC 導入時と清浄空気導入時の測定値の差として算出した。基礎実験として、NO の添加流量や反応容器内の吸引流量に対する dONs 検出強度の依存を調べて、dONs 感度の向上を図った。そのうえで、イソプレンやリモネンといった VOCs 標準試料について dONs の検量線を作成し、現時点での測定性能を評価した。

【結果・考察】 ppmv レベルのイソプレン標準試料に 100 ppbv 程度の NO と O<sub>3</sub> を添加したところ、VOC の有無に対して TD-LIF 信号の有意な変化が計測され、反応による ONs 生成の捕捉に成功した。流量条件を決めたうえで、イソプレン標準試料の濃度と dONs 量の関係性を調べたところ、試作型反応容器と比較して約 3 倍の感度  $S(dONs) = 0.00085$  ppbv/ppbv を得た (感度  $S(dONs)$  は単位イソプレン濃度あたりの ONs 生成量)。十分な反応時間を確保した新型反応容器によって有機硝酸生成計測性能が大幅に改善した。同様に、同じ反応条件におけるリモネンの検出特性を調べたところ、 $S(dONs) = 0.013$  ppbv/ppbv を得た。今回捕捉されたリモネンおよびイソプレンの ONs 生成量の比 (約 15 倍) は、298 K におけるリモネンおよびイソプレンのオゾンとの反応速度定数の比 (約 16 倍) と良く一致した。VOC とオゾンの反応が ONs 生成量を支配しうることを実験的に確認し、本手法による ONs 生成計測の妥当性を示した。ただし、ONs 生成量の議論には、オゾン反応による RO<sub>2</sub> 生成効率や、反応 NO+RO<sub>2</sub> における NO<sub>2</sub> と ANs への分岐比も、考慮する必要がある。発表では、本手法を活用した ONs とポテンシャルオゾン PO の同時計測に基づいた、RO<sub>2</sub> 生成効率や NO<sub>2</sub> - ONs 生成分岐比を含めた ONs 生成特性評価の試みについても紹介する。

【謝辞】 本研究は、科学研究費補助金・挑戦的萌芽研究 (課題番号 24651014) の助成を受けて実施された。

キーワード: 窒素酸化物, 揮発性有機化合物, 対流圏オゾン, 有機硝酸, 室内実験, 気相反応

Keywords: Nitrogen oxides, Volatile organic compounds, Tropospheric ozone, Organic nitrates, Laboratory experiments, Gas phase reactions

## 二次有機エアロゾルの消散係数の湿度依存性と化学特性の関係 Humidity dependence of extinction coefficients of secondary organic aerosols and its relation with chemical properties

中山 智喜<sup>1\*</sup>; 松見 豊<sup>1</sup>; 佐藤 圭<sup>2</sup>; 今村 隆史<sup>2</sup>  
NAKAYAMA, Tomoki<sup>1\*</sup>; MATSUMI, Yutaka<sup>1</sup>; SATO, Kei<sup>2</sup>; IMAMURA, Takashi<sup>2</sup>

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

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

大気エアロゾルによる太陽光の散乱や吸収は、地球大気の放射収支の決定に重要な役割を果たしているため、その光学特性(消散・散乱・吸収)の詳細な理解が重要である。エアロゾル粒子に水蒸気を取り込まれ吸湿成長すると、粒径や屈折率(化学組成)が変化するため、エアロゾル光学特性は相対湿度に依存する。そのため、エアロゾルの大気放射への影響を見積もるためには、光学特性の相対湿度依存性に関する知見が必要となる。しかし、二次有機エアロゾル(SOA)については、実験的な困難さから、その光学特性の湿度依存性について調べた例はほとんどなかった。そこで本研究では、実験室内で生成したSOAの消散係数の湿度依存性について詳細に調べた。

実験では、国立環境研究所のスモッグチャンバー(6 m<sup>3</sup>)内に反応ガスを導入し、SOAを生成させた。SOA生成反応として、代表的な人為起源の揮発性有機化合物(VOC)であるトルエンの光酸化反応(NO<sub>x</sub>存在下)、および代表的な植物起源VOCであるアルファピネンのオゾン酸化反応を用いた。生成したSOAを、2つのセルを有するキャピティリングダウン分光装置(CRDS)に導入し、乾燥および高湿度条件における波長532 nmでの消散係数をリアルタイムに計測した。また、粒径分布を走査型移動度粒径測定器(SMPS)、粒子の化学成分を飛行時間型エアロゾル質量分析計(ToF-AMS)で測定した。

乾燥条件での消散係数に対する高湿度(相対湿度80%)条件での消散係数の比であるF(RH)と、全有機物信号に対するカルボン酸の含有量の指標となる質量電荷比(m/z=44)の信号の割合であるf<sub>44</sub>との関係について調べた。その結果、アルファピネンから生成したSOAのF(RH)は、1.05程度と消散係数の湿度依存性が小さいことがわかった。一方、トルエンの光酸化反応で生成したSOAでは、f<sub>44</sub>の増加とともにF(RH)が1.2-1.4程度まで増加すること、また、F(RH)とf<sub>44</sub>の関係は初期NO<sub>x</sub>濃度にほとんど依存しないことがわかった。本研究の結果から、トルエンの光酸化反応で生成するSOAでは、時間とともに酸化が進行して極性官能基が増え、粒子の吸湿性が増加することが示唆された。

キーワード: 二次有機エアロゾル, 光学特性, 湿度依存性, 化学特性, 気候変動

Keywords: Secondary organic aerosol (SOA), Optical property, Humidity dependence, Chemical property, Climate change

## 大気中の不溶性シュウ酸錯体：その安定化の原因や地球冷却効果との関連 Insoluble metal-oxalate complexes in the atmosphere: its stability and global cooling effect

山川 庸芝明<sup>1\*</sup>; 坂田 昂平<sup>1</sup>; 宮原 彩<sup>1</sup>; 宮本 千尋<sup>2</sup>; 坂口 綾<sup>1</sup>; 高橋 嘉夫<sup>1</sup>  
YAMAKAWA, Yoshiaki<sup>1\*</sup>; SAKATA, Kohei<sup>1</sup>; MIYAHARA, Aya<sup>1</sup>; MIYAMOTO, Chihiro<sup>2</sup>; SAKAGUCHI, Aya<sup>1</sup>; TAKAHASHI, Yoshio<sup>1</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> 広島大学理学部  
<sup>1</sup>Department of Earth and Planetary Systems Science, Graduate School of Science, Hiroshima University, <sup>2</sup>Department of Science, Hiroshima University

Aerosols have cooling effect on the earth, which is divided into direct and indirect effects. The direct effect is reflection of sunlight directly by aerosols, whereas the indirect effect is the reflection by clouds formed by the aid of aerosols working as cloud condensation nuclei (CCN). Oxalic acid is a main component of secondary organic aerosols and abundant in the atmosphere, which is formed by degradation of organic matters with longer carbon chain such as cyclic olefin. Oxalic acid is hygroscopic, which can work as CCN with indirect cooling effect. It has been estimated that the degree of cooling effect by the aerosols are equal to that of the warming effect of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>). However, there is large uncertainty in the estimation. In addition, it is suggested that oxalic acid may form insoluble metal-oxalate complexes and does not have the indirect cooling effect. Therefore, it is important to re-evaluate the cooling effect of aerosols for precise prediction of global warming. Although dicarboxylic acid including oxalic acid is decomposed into CO<sub>2</sub> by photolysis, oxalic acid is more abundant than the other dicarboxylic acids. It is possible that oxalic acid can be stabilized by forming metal-oxalate complexes. This study was aimed (i) to measure the concentration of metal-oxalate complexes in the atmosphere to contribute to precise prediction of global warming and (ii) to measure the half-life time to evaluate the stability of metal-oxalate complexes during photoreaction.

Size-fractionated aerosol samples were collected at Higashi-Hiroshima in winter (Dec., 2012-Jan., 2013), spring (April, 2013), and summer (July-Aug., 2013). The ratio of oxalic acid and total metal-oxalate complexes was estimated based on the X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy for zinc (Zn), lead (Pb), and calcium (Ca). Photolysis experiments were conducted by ultraviolet ray for oxalic acid, Zn complex, and magnesium (Mg) complex, while absorption spectra were measured to evaluate photoreactivity.

As a result, metal-oxalate complexes were found in finer particles. There was a positive correlation between the ratio of oxalate/nitrate and ratio of metal-oxalate complexes/total oxalate species. Therefore, it is considered that metal-oxalate complexes are formed by relative increase of oxalate for nitrate. Although concentration of total oxalate species was largest, the ratio of metal-oxalate complexes/total oxalate species was smallest in summer. Concentration of total oxalate species was higher than that of metal ions (Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, and Ca<sup>2+</sup>). Therefore, it is considered that the ratio of metal-oxalate complexes is smallest in summer.

This ratio was about 30% to 50% for each sample through the year. This result showed that the cooling effect of oxalic acid may be smaller than previous estimation.

As a result of photolysis experiments, half-life time of oxalic acid, Mg complex, and Zn complex is 19 min, 71 min, and 172 min, respectively. This result showed that photoreactivity of oxalic acid was decreased by forming metal-oxalate complexes. Compared to absorption spectra between oxalic acid and metal-oxalate complexes, absorbance was decreased by forming metal-oxalate complexes. Therefore, it is considered that the increase of half-life time may be caused by the decrease of absorbance by forming metal-oxalate complexes.

キーワード: エアロゾル, シュウ酸錯体, 地球冷却効果, 光反応性, X線吸収微細構造法

Keywords: Aerosol, Metal-Oxalate Complex, Global Cooling Effect, Photoreactivity, X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy



## VBS法を用いた有機エアロゾルモデルの開発と検証：アジア域における人為・自然起源の相互作用 Volatility basis-set approach simulation of organic aerosol formation in East Asia

松井仁志<sup>1\*</sup>; 小池真<sup>2</sup>; 近藤豊<sup>2</sup>; 高見昭憲<sup>3</sup>; 金谷有剛<sup>1</sup>; 滝川雅之<sup>1</sup>  
MATSUI, Hitoshi<sup>1\*</sup>; KOIKE, Makoto<sup>2</sup>; KONDO, Yutaka<sup>2</sup>; TAKAMI, Akinori<sup>3</sup>; KANAYA, Yugo<sup>1</sup>; TAKIGAWA, Masayuki<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 海洋研究開発機構, <sup>2</sup> 東京大学, <sup>3</sup> 国立環境研究所

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

有機エアロゾル(OA)は大気中の微小粒子の主要な寄与を占め、直接・間接効果の両面で重要な役割を果たす。しかし、その生成過程は非常に複雑であるため、大気中でのOA濃度とその気候・健康影響の見積もりには依然として大きな不確実性がある。全球・領域モデルを用いたOAの計算が多く行われてきたが、実大気中のOA濃度やその生成量を大きく過小推定してきた。近年これまで考えられてこなかったOAの前駆気体(半揮発性の有機化合物、S/IVOC)とその酸化過程が発見され、これらを考慮した新しいOAモデルの概念が提唱された(Volatility basis set、VBS)。VBSモデルは全球・領域モデルにも取り入れ始めており、大気中の現実的なOA濃度を説明でき得る手法として注目されてきている。

本研究では、この手法に基づいたOAモデルを開発し、領域3次元モデルWRF-chemに導入した。このモデルでは揮発性有機化合物(VOC)とS/IVOCの大気中での連続的な酸化過程と気相-エアロゾル相の分割を計算する。このモデルをアジア域に適用し、1) 2次有機エアロゾル(SOA)の生成に対するVOC・S/IVOCの酸化過程の重要性、2) SOA生成における人為起源VOC・S/IVOCと自然起源VOC・S/IVOCの相互作用を調べた。また、3) 人為的な排出源の影響を受けて生成したOA(Controllable OA)の寄与を推定した。

まず、東京周辺域(埼玉・騎西、2004年7~8月)および東アジア域の下流域(長崎・福江島、沖縄・辺戸岬、2009年3~4月)においてエアロゾル質量分析計を用いて行われたOA観測結果との比較を行った。VOC・S/IVOCの酸化過程を考慮したVBSモデルの計算は、観測されたOA・SOAの質量濃度や時間変動を概ね再現することに成功した。一方、S/IVOCおよびそれらの酸化過程を考慮しない計算(従来型のOAモデル)では観測されたOA・SOAの質量濃度を80~90%も過小推定する結果が得られた。アジア全域では、酸化過程を考慮することによってOA質量濃度が $0.24\mu\text{g}/\text{m}^3$ から $1.28\mu\text{g}/\text{m}^3$ へと大幅に増大した(2009年3~4月平均、高度約1km)。これらの結果は、これまで考慮されてこなかったOAの前駆気体や酸化機構がアジア域の現実的なOA・SOAの質量濃度や時間変動を表現する上で重要になることを示している。

次に、OA生成における人為起源・自然起源発生源の相互作用を調べた。その結果、人為起源のVOC・S/IVOCの酸化過程は、人為起源VOC・S/IVOCからのOA生成だけでなく、自然起源VOC・S/IVOCからのOA生成も大幅に(約50%)増大すると見積もられた。この結果は、全球で主要な割合を占めると考えられている自然起源SOAの濃度を精度よく計算するためには、人為起源VOC・S/IVOCからの現実的なSOA生成量を(自然起源SOAの増大効果を含めて)表現できるOAモデルを用いることが重要となることを示唆している。

Controllable OAの寄与は全OAの87%と見積もられ、春季アジア域においてほとんどのOAが人為的な排出源の影響を受けて(人為起源のVOC、NO<sub>x</sub>、OAの排出・酸化反応への影響を通して)生成したことを示唆している。自然起源SOAについてもその大部分(78%)がControllable OAであると見積もられた。Controllable OAはVOC・S/IVOCの酸化過程を考慮することによってその量が大幅に増大した( $0.18\mu\text{g}/\text{m}^3$ から $1.12\mu\text{g}/\text{m}^3$ へ増大)。これらの結果は、VOC・S/IVOCの酸化過程やその人為・自然起源相互作用が、OAの気候影響を精度良く推定する上で大きな役割を果たす可能性を示している。

キーワード: エアロゾル, 有機エアロゾル, 領域3次元モデル, 人為・自然起源相互作用, 東アジア, VBS

Keywords: aerosol, organic aerosol, regional three-dimensional model, anthropogenic-biogenic interaction, East Asia, volatility basis-set



## BVOCsの変動が全球大気化学場に与える影響: CHASER・VISITのオフライン結合 Impacts of BVOCs changes on global atmospheric chemistry: off-line coupling of CHASER and VISIT

須藤 健悟<sup>1\*</sup>; 伊藤 昭彦<sup>2</sup>  
SUDO, Kengo<sup>1\*</sup>; ITO, Akihiko<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 名古屋大学 大学院環境学研究科, <sup>2</sup> 国立環境研究所

<sup>1</sup>Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, <sup>2</sup>National Institute of Environmental Studies

植物起源の揮発性有機化合物 (BVOCs) は対流圏オゾンの生成・破壊、OH ラジカル濃度 (大気酸化能) に影響し、二次有機エアロゾル (SOA) の全球生成量にも大きく寄与するため、全球規模の大気環境変動や気候変動の重要な要因の一つである。BVOCs の大気への放出は、陸域生態系プロセスに加えて、気候環境 (気温・降水量)、大気 CO<sub>2</sub> 濃度、および窒素沈着量などと密接に関連している。このため、BVOCs の変動とその影響を考察するには、陸域生態系と大気化学過程を結合した枠組みが必要である。本研究では、大気化学モデル CHASER (Sudo et al., 2002, 2007) と陸域生態系・微量ガス交換モデル VISIT (Ito, 2008) を用い、全球大気化学過程と陸域生態系の結合シミュレーションの構築を進めている。CHASER モデルは MIROC 地球システムモデル (MIROC-ESM-CHEM) の一貫としても開発が進められ、対流圏・成層圏化学やエアロゾルの同時オンライン計算が可能であり、SOA の化学的生成過程も考慮されている。VISIT では、陸域生態系からの CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O、や各種 BVOCs の大気への放出量の推定が可能である。本発表では、VISIT で計算された BVOC 放出量のうちイソプレン (isoprene) に着目し、これまでの放出量変動が大気化学場に与える影響について CHASER を用いてオフライン的に評価した。VISIT の計算では、20 世紀前半 (1900~1950 年) から 2011 年までに、温暖化等の要因により、全球イソプレン放出量について、420 TgC a<sup>-1</sup> から、520 TgC a<sup>-1</sup> の増加 (24%) を計算している。CHASER による計算では、このイソプレン放出量変動に対して全球対流圏オゾン生成が 2% 増加し、熱帯域の上部および中部対流圏のオゾン量が 4% 前後増加することが計算された。また、北半球全域で、5-10% の OH ラジカルの減少がみられ、CO は北半球全域で 2-4 % 増加することが示された。SOA は、熱帯域を中心に対流圏全層で、30 % 以上の顕著な増加が見られた。

キーワード: 植物起源揮発性有機化合物, 化学気候モデル, 陸域生態系モデル, 二次有機エアロゾル, 大気・陸面相互作用  
Keywords: biogenic VOCs, chemistry climate model, land ecosystem model, secondary organic aerosol, atmosphere-land interaction

## ヨウ化物イオンを含む凍結した水溶液からのヨウ素分子と一酸化ヨウ素の放出 Emission of iodine molecule and iodine monoxide from frozen solutions containing iodide ion

奥村 将徳<sup>1</sup>; 藪下 彰啓<sup>1\*</sup>  
OKUMURA, Masanori<sup>1</sup>; YABUSHITA, Akihiro<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> 京都大学  
<sup>1</sup> Kyoto University

南極においてハロゲンガスが生成・拡散する現象が確認されている。ハロゲンの中でもヨウ素原子, I, は微量ながら触媒サイクルにより対流圏オゾン濃度を減少させたり、一酸化ヨウ素, IO, が反応してできる OIO と IO が再結合反応してエアロゾルを生成したりして気候に影響を与えている。近年、ウエッデル海 (南極大陸の南極半島とクイーンモードランドに挟まれた大湾) の海氷上と氷棚近傍で地上観測が行われ、生物放出のような既往の研究のみでは説明できない高濃度の I<sub>2</sub>(g) と IO(g) が測定されている。この観測結果は、無機化学反応など別の I<sub>2</sub>(g) と IO(g) 生成源があることを示唆している。そこで、I<sub>2</sub>(g) と IO(g) の放出源の候補の一つとして気体オゾン, O<sub>3</sub>(g), とヨウ化物イオン, I<sup>-</sup>, の不均一反応に着目した。O<sub>3</sub>(g) は極域でも観測されており、また微量ながら I<sup>-</sup> も海氷に含まれている。そこで本研究では、I<sup>-</sup> を含む凍結した水溶液表面と O<sub>3</sub>(g) の反応によって氷表面から放出される I<sub>2</sub>(g) と IO(g) の計測を行った。

ガラス製二重管の内側に NaI 水溶液を入れた後、外側に冷媒を循環させて、冷媒の温度を下げることで NaI 水溶液を凍結させた。NaI 氷の状態を同じにするため、凍結させる時の冷媒の温度は毎回同じ温度に固定した。毎回同じ条件で NaI 氷を作成した後、冷媒の温度を変化させて O<sub>3</sub>(g) と反応させる目的の温度 (-1 ~ -25 °C) に設定した。O<sub>3</sub>(g) をセル内に導入し、I<sup>-</sup> との反応により生成した I<sub>2</sub>(g) と IO(g) をキャビティーリングダウン分光法を用いて測定した。用いた NaI 水溶液の濃度は 1 mM、もしくは 5 mM である。導入し続けた O<sub>3</sub>(g) 濃度は (0.5-4.2) × 10<sup>15</sup> molecules cm<sup>-3</sup> であり、生成した IO(g) と I<sub>2</sub>(g) の濃度はそれぞれ、~10<sup>11</sup> molecules cm<sup>-3</sup> と ~10<sup>14</sup> molecules cm<sup>-3</sup> である。NaI 水溶液の濃度、pH、温度などを変化させて実験を行った。温度計はできるだけ氷表面付近の温度を測定するように設置した。

凍結した NaI 水溶液表面と O<sub>3</sub>(g) を反応させるとすぐに I<sub>2</sub>(g) と IO(g) が生成した。O<sub>3</sub>(g) 濃度に依存して、導入後数秒~数十秒以内に [I<sub>2</sub>(g)], [IO(g)] は最大となりその後徐々に減少した。-1 °C において、凍結した NaI 水溶液から放出された [I<sub>2</sub>(g)], [IO(g)] の最大値は、凍結していない過冷却状態の NaI 水溶液と比較して数倍以上になった。これは I<sup>-</sup> を含む水溶液が凍結する際に、I<sup>-</sup> が氷表面に濃縮したためである。このようなことは実際の海氷でも起こりうると考えられる。また、[I<sub>2</sub>(g)] 放出量は pH4 以下で増加し、温度を下げるに従って減少した。本研究により、0 °C 以下の氷表面上でも O<sub>3</sub>(g) による I<sup>-</sup> の酸化が起こり、IO(g) と I<sub>2</sub>(g) が気相中に放出されることが明らかになった。

キーワード: ヨウ素, 一酸化ヨウ素, 氷, オゾン, 不均一反応, キャビティーリングダウン分光法

Keywords: iodine, iodine monoxide, ice, ozone, heterogeneous reaction, cavity ring-down spectroscopy

## エアロゾル中のイオウやカルシウムの化学種同定：地球冷却効果との関連や粒子表面での反応過程 Speciation of S and Ca species in aerosols with its relations to global cooling effects and processes of chemical reaction

宮本 千尋<sup>1\*</sup>; 山川 庸芝明<sup>2</sup>; 坂田 昂平<sup>2</sup>; 宮原 彩<sup>2</sup>; 坂口 綾<sup>2</sup>; 菅 大暉<sup>2</sup>; 武市 泰男<sup>3</sup>; 小野 寛太<sup>3</sup>; 高橋 嘉夫<sup>2</sup>  
MIYAMOTO, Chihiro<sup>1\*</sup>; YAMAKAWA, Yoshiaki<sup>2</sup>; SAKATA, Kohei<sup>2</sup>; MIYAHARA, Aya<sup>2</sup>; SAKAGUCHI, Aya<sup>2</sup>; SUGA, Hiroki<sup>2</sup>; TAKEICHI, Yasuo<sup>3</sup>; ONO, Kanta<sup>3</sup>; TAKAHASHI, Yoshio<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 広島大学理学部, <sup>2</sup> 広島大学院理学研究科, <sup>3</sup> Photon Factory, KEK

<sup>1</sup> Faculty of Science, Hiroshima University, <sup>2</sup> Graduate School of Science, Hiroshima University, <sup>3</sup> Photon Factory, KEK

Speciation of particles in aerosols is necessary to interpret what effects each species in the aerosols can have on environment. For example, global cooling effect by aerosols influences earth's climatic change (IPCC, 2007). In particular, sulfate aerosols are known to cool the earth by forming cloud condensation nuclei (CCN) because of their high hygroscopicity, which induces indirect cooling effect. Because the hygroscopicity differs depending on the species, sulfate speciation in aerosols is important for the determination of the magnitude of the indirect cooling effect.

In this study, major ion concentrations in aerosol samples were measured by ion-chromatography. In addition, chemical species of calcium and sulfur in the each aerosol sample were determined using X-ray absorption near-edge structure (XANES) measured at BL-9A in Photon Factory, KEK. The speciation analyses can have some implications on the influence on the environment and the processes of chemical reaction of aerosols collected during several periods, such as (a) dust (Kosa) period (March 4-9, 2013), (b) the period with high PM2.5 concentration (Jan. 31-Feb. 1, 2013), and (c) the periods before and after (a) and (b).

Major ion concentration data showed that  $\text{Ca}^{2+}$ , which is originated from soil, and  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ , which were from human activities, increased in the period (a) compared with those in the periods before and after the period (a). On the other hand,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NH}_4^+$ , which were emitted from human activities, increased in the period (b). In the period (a), it is considered that species originated from acids such as sulfate and nitrate which were incorporated into the particles increased in the samples whose aerodynamic diameter is over 1.0  $\mu\text{m}$ , because they have reacted with  $\text{CaCO}_3$  which was increased by Kosa event. In addition, from the fitting of XANES spectra, it was found that gypsum with low hygroscopicity were the main sulfur species in the period (a), whereas  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , and hydrated sulfate with high hygroscopicity were main sulfur species in the period (b). Therefore, it is considered that when the concentration of PM2.5 increases, the indirect cooling effect can be large due to the large fraction of  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , and hydrated sulfate. On the other hand, the indirect cooling effect by sulfate aerosols can be smaller during the dust period due to the formation of non-hygroscopic gypsum by high amount of calcite in the atmosphere.

Using the results of calcium and sulfur speciation both in the bulk and at the surface by fluorescence and conversion-electron yield detection, respectively, in the XANES analyses, we can discuss how chemical reactions occur at the surface of aerosol particles in each period. The abundance ratios of gypsum,  $\text{CaCO}_3$ , and  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  were different at the surface and the bulk. As a result, it was concluded that calcium species changes from gypsum,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , to  $\text{CaCO}_3$  from the surface to the core of the calcite particle. This results showed that (i) sulfuric acid from the atmosphere forms insoluble gypsum at the surface of calcite, (ii)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , formed as a result of the reaction of nitric acid and calcite, exists in the middle part, and (iii) unreacted  $\text{CaCO}_3$  remains in the core of the particle.

キーワード: エアロゾル, XANES, 硫酸塩化学種, 冷却効果

Keywords: aerosol, XANES, sulfate, global cooling effect

## 富士山頂、東京神楽坂、北太平洋で採取された鉄含有粒子の性状と鉱物粒子の構造 Properties of Fe-containing particles and structure of mineral particles in the mountain, urban, and marine atmosphere

三木 裕介<sup>1\*</sup>; 上田 紗也子<sup>2</sup>; 三浦 和彦<sup>1</sup>; 加藤 大樹<sup>1</sup>; 古谷 浩志<sup>3</sup>; 植松 光夫<sup>3</sup>

MIKI, Yusuke<sup>1\*</sup>; UEDA, Sayako<sup>2</sup>; MIURA, Kazuhiko<sup>1</sup>; KATO, Hiroki<sup>1</sup>; FURUTANI, Hiroshi<sup>3</sup>; UEMATSU, Mitsuo<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 東京理科大学, <sup>2</sup> 名古屋大学, <sup>3</sup> 東京大学

<sup>1</sup>Tokyo University of Science, <sup>2</sup>Nagoya University, <sup>3</sup>University of Tokyo

エアロゾル粒子は大気を介した物質輸送などを通じて、地球規模の物質循環や気候システムにおいて重要な役割を担っている。栄養塩が豊富に含まれていても生物生産の指標であるクロロフィル濃度が低い (HNLC) 領域では、鉄の欠乏により植物プランクトンの生育・増殖が制限されることが知られている。こうした海域では大陸からのエアロゾル粒子の輸送・沈着が鉄を供給する重要なプロセスである。エアロゾル粒子の沈着しやすさは、粒子サイズや水溶性物質との混合状態に依存する。鉄含有粒子の性状と輸送過程での変質について調べるために、富士山頂、東京神楽坂および学術研究船白鳳丸の KH-12-1(EqPOS) の Leg2 航海においてエアロゾル粒子の採取を行った。低圧カスケードインパクターに小型ポンプを付けたものを風上に向けて粒子の捕集をした。透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて、水透析法とエネルギー分散型 X 線分析器 (EDX) に基づく個別粒子の分析を行った。5 日間の後方流跡線、光散乱式粒子計数器 (OPC) から得られたエアロゾル個数粒径分布および電子顕微鏡での形態観察・分析結果を基に、大陸からの長距離輸送イベントサンプルについて考察した。

鉄の主な供給源としては、地殻由来の鉱物や工業起源の人為起源粒子などが挙げられ、これらは水に難溶性な化合物であることが多い。本研究では、水透析により水溶性物質を溶かし出し、残った非水溶性物質中の鉄の有無を調べた。いずれのサンプルでも、非水溶性物質は水溶性物質と内部混合した状態 (混合粒子) で存在していたものがほとんどであった。混合粒子の水溶性物質の体積割合は、他のサンプルに比べ海洋のサンプルで高い傾向が見られたことから、海洋へと輸送される過程で水溶性物質と混合したことが示唆される。鉄含有粒子についても同様な傾向が見られた。

また、粒子の存在状態を明らかにするために、収束イオンビーム (FIB) 法により鉱物粒子の構造を決定した。Ti プレート上に採取した 5  $\mu\text{m}$  以上の粒子を FIB-SIM を用いて 200 nm 程度に薄片化し、粒子の断面に対して制限視野電子線回折を行った。回折像と EDX の結果から粒子構造を決定した。粒子表面かつ  $\text{CaCO}_3$  に接する部分で、 $\text{CaCl}_2$  の存在が確認されたことから、 $\text{CO}_3^{2-}$  が  $\text{Cl}^-$  に置換されて  $\text{CaCl}_2$  が生成した ( $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) 可能性が示唆された。粒子内部にはわずかながら鉄が含まれていた。難溶性の  $\text{CaCO}_3$  から易溶性の  $\text{CaCl}_2$  に変わることで、雲核・氷晶核能力や粒子内部に存在する鉄の溶けだしやすさが変わる可能性がある。

キーワード: エアロゾル, 鉄, 水溶性物質, 非水溶性物質, 長距離輸送

Keywords: aerosol, Fe, water-soluble materials, water-insoluble materials, long-range transportation



## 鉱物粒子の給源に関する長崎県大村市の大気中鉛の起源 Source of atmospheric lead in Omura City, west Japan, tied to the source of mineral particles

齋藤 有<sup>1\*</sup>; 梅澤 有<sup>2</sup>; 河本 和明<sup>2</sup>; 谷水 雅治<sup>3</sup>; 石川 剛志<sup>3</sup>

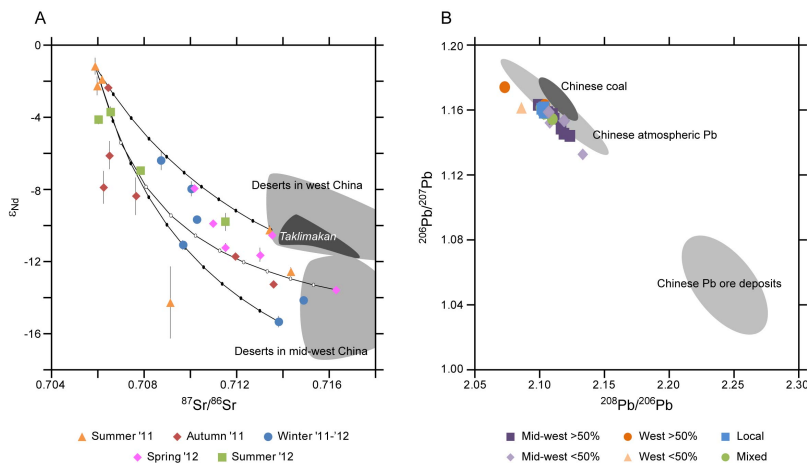
SAITOH, Yu<sup>1\*</sup>; UMEZAWA, Yu<sup>2</sup>; KAWAMOTO, Kazuaki<sup>2</sup>; TANIMIZU, Masaharu<sup>3</sup>; ISHIKAWA, Tsuyoshi<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 高知大学海洋コア総合研究センター, <sup>2</sup> 長崎大学大学院 水産・環境科学総合研究科, <sup>3</sup> 海洋研究開発機構高知コア研究所  
<sup>1</sup>Center for Advanced Marine Core Research, Kochi University, <sup>2</sup>Graduate School of Fisheries Science and Environmental Studies, Nagasaki University, <sup>3</sup>Kochi Institute for Core Sample Research, JAMSTEC

Lead is one of the major environmental pollutants, which seriously harms human body. Atmospheric lead concentration has been suppressed in Japan after the forbiddance of leaded gasoline in 1970s. However, the cross-border air pollution is getting unable to disregard with industrial development in neighboring countries. Identifying the source of aerosol particles is essential in painting a precise picture of the cross-border air pollution. The northern part of the Kyushu Island is the most affected area of the cross-border pollution in Japan due to closeness to the continent. We conducted isotopic analysis of aerosol particle samples corrected with high temporal resolution, once per a few days, from June 2011 to August 2012 in Omura City in the north Kyushu. Pb isotope ratios of 1M-HCl soluble component ("leachate") of the corrected particles indicate the direct source of anthropogenic lead, while Sr-Nd isotope ratios of the residual mineral component digested by concentrated HF-HNO<sub>3</sub> ("silicate") indicate the source area of the mineral particles. High resolution sampling allowed us to distinguish the sources much more sensitively than commonly adopted monthly order sampling.

Sr-Nd isotope ratios of silicates indicate that the main source area of mineral particles changes seasonally. They have local origin in summer, while they are derived from deserts in mid-west China in fall and winter, and those in west China in spring (Figure A). Pb isotope ratios of leachates are distinct when the source of mineral particles is the mid-west China (Figure B). The values suggest the influence of the Chinese lead ore deposits. On the other hand, Pb isotope ratios of leachates are indistinguishable between samples of local origin and those originated from west China. An additional character of samples of west China origin is high amount of Pb in leachate relative to that of mineral component. Anthropogenic lead may be easier to be entrained to wind when the mineral particles comes from mid-west China because the wind trajectory should be much lower in altitude than when particles come from further distant west China. Cross-border atmospheric Pb pollution is suggested more serious in fall and winter when wind trajectory is low than in spring when the westerly transports vast amount of mineral particles known as "Kosa" from the deserts in west China.

キーワード: ダスト, 人為起源鉛, PM10, ストロンチウム同位体, ネオジム同位体, 鉛同位体  
 Keywords: dust, anthropogenic lead, PM10, Sr isotope ratio, Nd isotope ratio, Pb isotope ratio



## 黄砂粒子の組成と混合状態の高度による違い Difference of composition and mixed state of dust particles by height

上口友輔<sup>1\*</sup>; 岩本洋子<sup>2</sup>; 岩田歩<sup>3</sup>; 原和崇<sup>2</sup>; 木ノ内健人<sup>3</sup>; 牧輝弥<sup>1</sup>; 小林史尚<sup>1</sup>; 柿川真紀子<sup>2</sup>; 松木篤<sup>2</sup>  
KAMIGUCHI, Yusuke<sup>1\*</sup>; IWAMOTO, Yoko<sup>2</sup>; IWATA, Ayumi<sup>3</sup>; HARA, Kazutaka<sup>2</sup>; KINOUCHI, Kento<sup>3</sup>; MAKI, Teruya<sup>1</sup>; KOBAYASHI, Fumihisa<sup>1</sup>; KAKIKAWA, Makiko<sup>2</sup>; MATSUKI, Atsusi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 金沢大学 理工学域, <sup>2</sup> 環日本海域環境研究センター, <sup>3</sup> 金沢大学 大学院 自然科学研究科

<sup>1</sup> College of Science and Engineering, Kanazawa University, <sup>2</sup> Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University, <sup>3</sup> Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University

アジア内陸部を発生源とする黄砂粒子の大気を介した長距離輸送と、それらの変質に関して、これまでも多くの研究がなされてきた。黄砂粒子の変質によって、粒子本来の光散乱特性や雲凝結核能が変化する可能性が指摘されている。黄砂の変質を引き起こす3つの要素として、黄砂粒子を構成している鉱物種、周囲の相対湿度と酸性ガス濃度が挙げられる。これらの要素と黄砂が運ばれてくる高度には密接な関係があると考えられるが、同一の黄砂現象において、自由対流圏と接地混合層の両方で直接黄砂粒子を採集し、個別粒子レベルで形状と化学組成を分析・比較した報告例はない。

本研究では、上空での試料の採集にヘリコプターを使用した。エアロゾル粒子は2013年3月19日に羽咋市上空(36.9° N, 136.7° E)でインパクターによって直接採集された。この日は、気象庁で西日本を中心に黄砂が観測された。得られた試料について、SEM-EDXを用いた個別粒子分析を行った結果、自由対流圏ではほとんど形態上変質した黄砂粒子は見つからなかった一方、接地混合層では非常に多くの黄砂粒子が半液滴状に変質していた。変質した黄砂からはCa, Mgが高割合で検出された。また、形態上変質していない黄砂粒子を自由対流圏と接地混合層で比較したところ、接地混合層の方がSの含有割合が高かった。

自由対流圏を通過する黄砂粒子は、酸性ガス及び、水蒸気の流入が温度逆転層によって制限されることで、接地混合層に比べて変質を受けることなく観測値上空まで長距離輸送されたものと考えられる。

キーワード: 鉱物粒子, 自由対流圏, 接地混合層, SEM-EDX

Keywords: mineral dust, free troposphere, planetary boundary layer, SEM-EDX

屋久島西部森林域における燃料電池と太陽電池を用いた大気採取システムの実証試験結果—PM2.5の評価  
Demonstration test of atmosphere sampling system using combination of solar and fuel battery at Western part of Yakushim

永淵 修<sup>1\*</sup>; 横田 久里子<sup>2</sup>; 尾坂 兼一<sup>1</sup>; 中澤 暦<sup>1</sup>; 手塚 賢至<sup>3</sup>  
NAGAFUCHI, Osamu<sup>1\*</sup>; YOKOTA, Kuriko<sup>2</sup>; OSAKA, Kenichi<sup>1</sup>; NAKAZAWA, Koyomi<sup>1</sup>; TEZUKA, Kenshi<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 滋賀県立大学, <sup>2</sup> 豊橋技術科学大学, <sup>3</sup> YOCA

<sup>1</sup> the University of Shiga prefecture, <sup>2</sup> Toyohashi University of Technology, <sup>3</sup> YOCA

We have measured PM 2.5 using solar panel and fuel cell system at Southern area of Yakushima island Japan.

In order to clarify the long-range transport of atmospheric pollutants in the East Asian regions, we have challenged the continuous observation at a mountainous area without the commercial power. Although, we are considered to be better the system with a solar battery, the pump was sometimes stopped for the brownout cause by the lack of insolation. Thereupon, we make an attempt the continuous observation of atmospheric pollutants using the combination of the solar and fuel battery. And thus we achieve the continuous observation of the atmospheric pollutants. Consequently, we will report new monitoring system.

## ブラックカーボン含有粒子の吸湿性を測定する新手法の開発 Development of a method to measure the hygroscopicity of black carbon-containing particles

大畑 祥<sup>1\*</sup>; 茂木 信宏<sup>1</sup>; シュワルツ ジョシュア<sup>2</sup>; 近藤 豊<sup>1</sup>  
OHATA, Sho<sup>1\*</sup>; MOTOKI, Nobuhiro<sup>1</sup>; SCHWARZ, Joshua P.<sup>2</sup>; KONDO, Yutaka<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科, <sup>2</sup> アメリカ海洋大気庁

<sup>1</sup>Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo, <sup>2</sup>Earth System Research Laboratory, National Oceanic and Atmospheric Administration

化石燃料やバイオマスの燃焼により放出されたブラックカーボン (BC) 粒子は、大気中を輸送される過程で、ガス成分の凝縮や他のエアロゾルとの凝集により被覆を持つようになる。BC は元来疎水性であるため、BC 含有粒子の吸湿性は被覆成分の組成と被覆量により支配される。実大気における BC 含有粒子の吸湿性の測定は、BC 含有粒子の雲凝結核特性や光学特性を知る上で重要であるが、先行研究が極めて限られている (McMeeking et al. 2011; Liu et al. 2013)。そこで本研究では、既存の BC 分析装置 Single Particle Soot Photometer (SP2) を改造し、相対湿度制御機能を追加した humidified-SP2 (hSP2) の開発を行った。hSP2 は、レーザー内に導入された個々の BC 含有粒子の発する白熱光と散乱光を検出し、任意の相対湿度下における BC 質量と被覆量をオンラインで測定する。エアロゾル質量分級装置 (APM) や標準の SP2 と、新たに開発した hSP2 を組み合わせることにより、BC 含有粒子の吸湿成長率 (乾燥粒径に対する吸湿後の粒径の比) や吸湿パラメータ  $\kappa$  を BC 含有量の関数として高時間分解能で測定することができる。

hSP2 の評価を行うため、実験室内で発生させた BC と硫酸アンモニウムの内部混合粒子を APM により乾燥質量 7.4 fg (体積等価粒径約 200 nm) で分級し、分級した粒子を hSP2 により相対湿度 60-90% の範囲で測定した。この APM と hSP2 を直列に接続する手法 (APM-hSP2 法) では、APM により乾燥粒子の質量、hSP2 により BC 質量と吸湿成長後の被覆量、また乾燥粒子質量と BC 質量の差から乾燥時の被覆量が求まる。hSP2 のデータ解析には、BC 含有粒子の形態としてコアシェルモデルを仮定し、被覆成分の屈折率が吸湿成長により減少することを考慮したアルゴリズムを用いた。APM-hSP2 法による吸湿成長率の測定値は  $\kappa$ -Köhler 理論による理論値と測定誤差内で一致し、hSP2 を用いた新しい測定法が実大気観測に適用可能であることが確認された。

キーワード: ブラックカーボン, 吸湿性

Keywords: black carbon, hygroscopicity



## An Empirical Correction Factor for Filter-based Photo-absorption Black Carbon Measurements

IRWIN, Martin<sup>1\*</sup>; KONDO, Yutaka<sup>1</sup>; MOTEKI, Nobuhiro<sup>1</sup>  
IRWIN, Martin<sup>1\*</sup>; KONDO, Yutaka<sup>1</sup>; MOTEKI, Nobuhiro<sup>1</sup>

<sup>1</sup>The University of Tokyo

<sup>1</sup>The University of Tokyo

Long-term observations of black carbon (BC) aerosol provide important information regarding seasonal variations, emission source attribution, and regional distribution & transport. Filter-based BC measurement techniques such as the Continuous Soot Monitoring System (COSMOS) are particularly well suited to this application, due to their relative robustness and reliability. However, caution is required when determining the threshold transmittance,  $Tr_{thresh}$  (proportional to the time interval between filter changes), in order to ensure that acceptable measurement accuracy is maintained throughout the sampling period. We present a new, empirically derived transmittance-dependent correction factor used to interpret the response characteristics of filter-based aerosol absorption measurements performed by COSMOS. Simultaneous measurements of ambient BC aerosol mass ( $M_{BC}$ ) were conducted in Tokyo, Japan, using two identical COSMOS instruments operated with different threshold transmittance,  $Tr_{thresh}$ , values, of 0.95 and 0.6. The derived values for  $M_{BC}$  were consistently underestimated by the COSMOS operating at lower  $Tr_{thresh}$ , as a function of decreasing filter transmittance. The 1-hour averaged values of  $M_{BC}$  were underestimated by around 10 %, incorporating measurements across the entire range of filter transmittance (1 - 0.6), with a maximum underestimation at around 17 % immediately preceding filter advancement (i.e.  $Tr = \sim 0.60$ ), and a minimum of  $\sim 1$  % immediately following filter advancement (i.e.  $Tr = \sim 1$ ). An empirical second-order correction factor was derived from these ambient measurements, and was applied to  $M_{BC}$  as a function of filter transmittance, resolving the instruments to within 2 %.

Furthermore, the operational performance of COSMOS was tested for a new quartz fibre filter (HEPA). A comparison of different filter types demonstrated a systematic overestimation of  $M_{BC}$  of around 6 - 8 % when using HEPA filters. A sensitivity study of a radiative transfer model indicated that this enhanced absorption was primarily a result of the increased thickness of the HEPA filter.

キーワード: aerosol, black carbon, filter-based measurements, absorption  
Keywords: aerosol, black carbon, filter-based measurements, absorption

## 西部北太平洋及びベーリング海上における黒色炭素エアロゾルの船上観測 Ship-borne measurements of black carbon aerosols over northwestern Pacific and Bering Sea

宮川 拓真<sup>1\*</sup>; 金谷 有剛<sup>1</sup>; 竹谷 文一<sup>1</sup>; 潘 小楽<sup>1</sup>; 駒崎 雄一<sup>1</sup>  
MIYAKAWA, Takuma<sup>1\*</sup>; KANAYA, Yugo<sup>1</sup>; TAKETANI, Fumikazu<sup>1</sup>; PAN, Xiaole<sup>1</sup>; KOMAZAKI, Yuichi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 海洋研究開発機構

<sup>1</sup> Japan Agency Marine-Earth Science and Technology

大気中の黒色炭素エアロゾル (Black carbon; BC) は、太陽光を効果的に吸収し、また雲凝結核としても機能することから、地球の放射収支に多大な影響を与えており、大気化学研究において、最重要物質の一つであると考えられている。[1] 低濃度であることが予想される外洋上での BC 濃度の測定例は測定法の限界から限られていた。近年、レーザー誘起白熱法に基づく BC 単一粒子計測器 (SP2, Droplet Measurement, Inc.) の開発により、高精度な BC 濃度の計測が行われている。[2] 本研究では、2013 年 8 月に実施された研究船「みらい」の研究航海 MR13-05 (東経 141-194 度、北緯 41-58 度) で SP2 を用いて得られた外洋上での BC 濃度・混合状態について発表する。

日本近海 (東経 145 度以東) では陸域からの空気塊の輸送により、BC 質量濃度は  $\sim 200 \text{ ng m}^{-3}$  まで上昇したが、西部太平洋・ベーリング海上では  $< \sim 40 \text{ ng m}^{-3}$  と低濃度であった。SP2 で得られる信号波形を基に BC 粒径別混合状態を「薄く被覆した/被覆なし」、「厚く被覆あり」、「非コアシェル型」の 3 種に分類した。薄く被覆した/被覆なしの BC 粒子は、西部太平洋・ベーリング海上では  $\sim 13\%$  であった。外洋上では厚く被覆された BC 粒子が支配的 ( $\sim 80\%$ ) であった。非コアシェル型 BC は量的には少ないが外洋上でも優位に存在していることがわかった。発表ではより詳細な解析結果を示す。

### References

- [1] Bond et al., J. Geophys. Res., 118, 5380-5552, doi:10.1002/jgrd.50171, 2013.
- [2] Schwarz et al., Geophys. Res. Lett., 37, L18812, doi:10.1029/2010GL044372, 2010.

キーワード: ブラックカーボン, 混合状態, レーザー誘起白熱法, 船舶観測, 海洋大気

Keywords: Black carbon, Mixing state, Laser Induced Incandescence, Ship-borne measurement, Marine atmosphere

## エアロゾル質量分析計で測定される二次有機エアロゾルの質量スペクトルに占める高質量数イオン信号の比率 High- $m/z$ ion signal to total mass signal ratios measured for secondary organic aerosol using aerosol mass spectrometer

佐藤 圭<sup>1\*</sup>; 藤谷 雄二<sup>1</sup>; 田邊 潔<sup>1</sup>; 森野 悠<sup>1</sup>; 伏見 暁洋<sup>1</sup>; 高見 昭憲<sup>1</sup>; 今村 隆史<sup>1</sup>; 疋田 利秀<sup>2</sup>; 下野 彰夫<sup>2</sup>  
SATO, Kei<sup>1\*</sup>; FUJITANI, Yuji<sup>1</sup>; TANABE, Kiyoshi<sup>1</sup>; MORINO, Yu<sup>1</sup>; FUSHIMI, Akihiro<sup>1</sup>; TAKAMI, Akinori<sup>1</sup>; IMA-MURA, Takashi<sup>1</sup>; HIKIDA, Toshihide<sup>2</sup>; SHIMONO, Akio<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 国立環境研究所, <sup>2</sup> 汀線科学研究所

<sup>1</sup>NIES, <sup>2</sup>Shoreline Science Inc.

揮発性基底関数 (VBS) のさらなる精度向上のため、オリゴマー生成を考慮したモデルが検討されるようになった<sup>1)</sup>。オリゴマー化の速度や SOA の質量スペクトルに高質量数の成分が占める割合を調べるため、スモッグチャンバー実験で生成した SOA をエアロゾル質量分析計 (AMS) によって分析した。 $\alpha$ -ピネン、イソプレン、トルエン、1,3,5-トリメチルベンゼン (TMB) の光酸化を  $\text{NO}_x$  存在下で調べた。 $\alpha$ -ピネンおよびイソプレンのオゾン分解も調べた。AMS の捕集管にステンレス管を用いた。AMS によって  $m/z = 10 \sim 675$  の領域で測定した有機エアロゾル (OA) の質量スペクトルを 7 つの質量数領域に分け各領域の全信号強度の時間変化を調べた。いずれの実験でも質量数 500 以下の領域に OA の生成に伴う信号の増加が見られた。オリゴマーは核形成から 1 時間以内に生成した。オリゴマーの生成後には、全 OA の信号に占める各質量領域の信号の寄与率の時間変化はなかった。次に、OA の質量スペクトルのうち  $m_1$  よりも高い質量数の信号が全 OA の信号に占める割合 ( $\phi$ ) を評価した:

$$\phi = \text{OA} (m/z > m_1) / \text{OA}(\text{total})$$
$$m_1 = n m_C (\text{OM}/\text{OC})$$

ここで  $n$  は SOA 前駆物質の炭素数、 $m_C$  は炭素の原子量、OM/OC は AMS で測定された有機物有機炭素比を表す。 $\alpha$ -ピネン、イソプレン、トルエン、および TMB の  $m_1$  は、それぞれ 217、147、180、および 204 と決定された。 $m_1$  よりも高い質量数ではモノマー由来の信号の寄与が小さいとみなした。AMS の電子イオン化によって測定される信号は有機物の親イオンによる信号だけでなく分解イオンによる信号も含む。 $\phi$  は SOA に占めるオリゴマーの比率の指標であり、オリゴマーの比率の絶対値でないことに注意が必要である。同じ前駆物質から生成した SOA の  $\phi$  は粒子濃度が増加するほど減少した (Fig. 1)。この結果は高濃度であるほどオリゴマーを形成しにくいことを示している。10~100  $\mu\text{g m}^{-3}$  の濃度領域で比較すると  $\phi$  はトルエン由来 SOA の場合に一番高く、 $\alpha$ -ピネン由来 SOA の場合に一番低かった。酸化方法 (光酸化またはオゾン酸化) による違いはなかった。

【謝辞】本研究は文部科学省の科学研究費補助金 (No. 25340021, FY2013-2015) および国立環境研究所の分野横断型研究 (No. 1214AO001, FY2012-2014) によって支援された。

【参考文献】<sup>1)</sup> Trump and Donahue, Oligomer formation within secondary organic aerosol: equilibrium and dynamic considerations. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **13**, 24605-24634 (2013).

キーワード: 二次有機エアロゾル, オリゴマー生成, エアロゾル質量分析計, エアロゾル質量濃度, 化学構造

Keywords: secondary organic aerosol, oligomerizations, aerosol mass spectrometer, aerosol mass loading, chemical structure

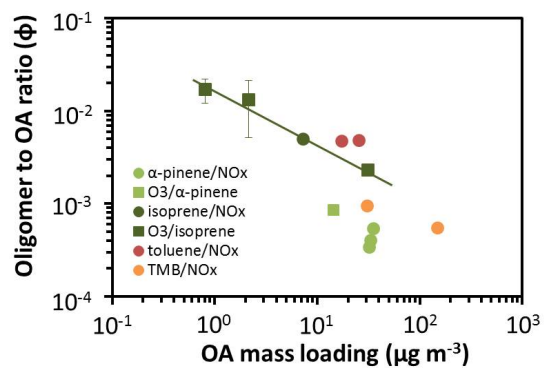


Fig. 1. Effects of OA mass loading on the oligomer to OA signal ratio ( $\phi$ ).



## 航空機観測による東アジアにおけるエアロゾル粒径分布の支配要因の解明 Controlling factors of aerosol size distribution over East Asia

橋岡 秀彬<sup>1\*</sup>; 芝野 佑樹<sup>1</sup>; 茂木 信宏<sup>1</sup>; 北 和之<sup>2</sup>; 松井 仁志<sup>3</sup>; 小池 真<sup>1</sup>; 近藤 豊<sup>1</sup>  
HASHIOKA, Hideaki<sup>1\*</sup>; SHIBANO, Yuki<sup>1</sup>; MOTOKI, Nobuhiro<sup>1</sup>; KITA, Kazuyuki<sup>2</sup>; MATSUI, Hitoshi<sup>3</sup>; KOIKE, Makoto<sup>1</sup>  
; KONDO, Yutaka<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻, <sup>2</sup> 茨城大学理学部, <sup>3</sup> 海洋研究開発機構

<sup>1</sup>Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, University of Tokyo, Japan, <sup>2</sup>Faculty of Science, Ibaraki University, Mito, Japan, <sup>3</sup>Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, Tokyo, Japan

エアロゾルは地球気候への直接的・間接的効果が知られている。温室効果ガスの代表例として知られる二酸化炭素の放射強制力の見積りに比べ、エアロゾルや、エアロゾルによって生じる雲の変化についての見積りは現在も極めて不確定性が大きなものである。直接・間接効果共にエアロゾル粒子の大きさが強く影響しており、気候への影響の不確定性の重要な一因であるため、その粒径分布を調べる事は重要である。

エアロゾルは局在する物質であり、空間的分布は、エアロゾルの発生・輸送・湿性除去といった過程に支配される。粒径分布は、前述の過程の他、新粒子生成や、凝集等でも変化を受ける。よってエアロゾルの実態把握においては、リアルタイム観測と、エアロゾルを含む空気塊が経た過程を踏まえた解析の双方が必要となるが、過去の観測において過程を踏まえ、必要な粒径範囲を十分な時間解像度により分析した事例はない。本研究では航空機観測において新たに超高感度エアロゾル測定機 (Ultra High Sensitivity Aerosol Spectrometer: UHSAS) を導入し、東アジア上空における粒径分布の取得と、特に湿性除去プロセスを考慮した解析を試みた。

UHSAS は個々のエアロゾルの散乱光を効率的に集め、感度の異なる二種類のセンサーを用いることで、従来よりも幅広い粒径測定範囲 (70 - 1500 nm) を実現した光散乱エアロゾル測定装置である。航空機観測に対応するため、UHSAS のソフト・ハード両面において改良を行った。航空機観測での気圧変化に対応する為、内部の流量制御システムを整備した。またエアロゾルのレーザー光散乱による信号波形をすべて保存し、ノイズとシグナルの判別を行うシステムを構築した。加えて、光学系の集光立体角を、偏光状態の測定と粒径既知屈折率既知の粒子を導入することで正確に推定した。この推定の結果、70 nm -1500nm に対して粒径と信号値が 1 対 1 対応する事も確認した。こうして、個々の粒子に基づくエアロゾルの数濃度と粒径分布を、高時間分解能かつ信頼性の高いデータとして取得・解析できるシステムを確立した。なお本システムにおいては、粒径はエアロゾル粒子が屈折率 1.52 であり球形であるという仮定で算出される。

UHSAS を搭載した観測キャンペーン A-FORCE2013W が 2013 年 2 月下旬から 3 月上旬に行われた。航空機外部のインレットから大気を採取し、各種測定器に導入した。この観測において UHSAS により得られた測定データは他の観測機器と一貫性があった。

この観測において測定された粒径分布は、高度上昇に伴い粒径が小粒径側にシフトする傾向が見られた。次に、湿性除去の指標である Black Carbon (BC) の輸送効率 (TE: Transport Efficiency) を BC 質量濃度と CO 濃度から算出したところ、高度上昇に伴い湿性除去をより強く受ける傾向が観測された。また、この湿性除去の指標と粒径分布の関係も、湿性除去を受けるほど粒径分布が小粒径側にシフトする傾向にあった。

高度と湿性除去のどちらが粒径分布に対して支配的な要因であるかを判断する為、各高度における粒径分布を TE ごとの値により区分したところ、粒径分布の傾向はどの高度においても湿性除去の度合いに依存しており、かつ同一 TE の区分において粒径分布の形状はよく一致していた。この結果は粒径分布の高度依存性のメカニズムは湿性除去であることを示唆するものであり、かつ湿性除去がエアロゾルの粒径に依存することを初めて観測的に示したものである。

UHSAS により初めて観測された粒径分布の動態は、直接・間接効果双方の定量的な理解にとって重要なものである。

キーワード: エアロゾル, 粒径分布, 湿性除去, ブラックカーボン, 輸送効率, UHSAS

Keywords: aerosol, size distribution, wet removal process, black carbon, transport efficiency, UHSAS

## 都市郊外域の森林におけるエアロゾル粒径分布の鉛直プロファイル観測 Vertical profiles of aerosol size distribution in small forest within a western suburb of Tokyo

矢吹 正教<sup>1\*</sup>; 高橋 けんし<sup>1</sup>; 津田 敏隆<sup>1</sup>; 松田 和秀<sup>2</sup>

YABUKI, Masanori<sup>1\*</sup>; TAKAHASHI, Kenshi<sup>1</sup>; TSUDA, Toshitaka<sup>1</sup>; MATSUDA, Kazuhide<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 京都大学生存圏研究所, <sup>2</sup> 東京農工大学

<sup>1</sup>Research Institute for Sustainable Humanosphere, Kyoto University, <sup>2</sup>Tokyo University of Agriculture and Technology

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）、および、それらが大気中で化学反応を起こして生成される物質は、太陽放射の吸収・散乱や、雲凝結核としての働きなどを通じて、グローバルな気候に影響を及ぼしていると考えられている。森林は、これら微量物質の発生源および消失源として重要である。森林樹冠内外を含む大気境界層における大気微量成分の時空間変動は、二次粒子の生成などの化学過程のほか、地形等の環境要因による複雑な拡散・輸送過程が関わっている。

本研究では、2013年7月27日から8月3日にかけて東京農工大学フィールドミュージアム（FM）多摩丘陵で実施した、エアロゾル粒径分布の鉛直プロファイル観測について報告する。FM 多摩丘陵は、都市圏にある小規模な森林集水域という特徴があり、人為起源物質と植物起源物質が入り交じる興味深いサイトである。観測では、森林内の高度 30 m の研究用タワーをプラットフォームとし、合計 5 つの高度に計測点を設けて、樹冠内と森林上空のエアロゾル粒径分布の高度変化を連続で捉えることを試みた。講演では、観測システムの概要や、樹冠内外におけるナノ粒子およびサブミクロン粒子の個数濃度変動の特徴について紹介する。

キーワード: エアロゾル, 粒径分布, 鉛直構造, 樹冠

Keywords: Aerosol, Size distribution, Vertical distribution, Forest canopy

## 西部太平洋における蛍光性エアロゾル粒子の測定 Measurement of fluorescent particles over the western Pacific

竹谷 文一<sup>1\*</sup>; 潘 小楽<sup>1</sup>; 宮川 拓真<sup>1</sup>; 駒崎 雄一<sup>1</sup>; 金谷 有剛<sup>1</sup>; 松本 和彦<sup>1</sup>; 本多 牧生<sup>1</sup>  
TAKETANI, Fumikazu<sup>1\*</sup>; PAN, Xiaole<sup>1</sup>; MIYAKAWA, Takuma<sup>1</sup>; KOMAZAKI, Yuichi<sup>1</sup>; KANAYA, Yugo<sup>1</sup>; MATSUMOTO,  
Kazuhiko<sup>1</sup>; HONDA, Makio<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 海洋研究開発機構

<sup>1</sup>JAMSTEC

Recently, fluorescence from suspended single particles has been employed to identify and classify the certain types of organic/biological particles. Bioaerosols, including bacteria and other particles derived from living organisms, may explain large unidentified fraction of organic aerosols and play important roles in the cloud formation. In this study, we employed a single-particle fluorescence sensor, WIBS-4, to understand the abundance of bioaerosol particles over the western Pacific.

We conducted ambient air measurements over the western Pacific at July 2011, 2012, and 2013 by R/V MIRAI cruise. In order to avoid analyzing the particles emitted by ship's funnel, we eliminated the data by the wind direction. In the cruises, the bioaerosol particles based on fluorescent pattern were in the range of 0.1-2 particles/cc over the western Pacific. In the presentation, we will compare ocean surface chlorophyll data with detected fluorescence particles.

キーワード: エアロゾル粒子, 蛍光

Keywords: aerosol particles, fluorescence

## 黒潮暖水域の下層雲への影響：平滑化海面水温を用いた数値実験 Impact of the Kuroshio warm SST on low altitude clouds: Numerical model simulation with smoothed SST

浅野 匠彦<sup>1\*</sup>; 小池 真<sup>1</sup>; 松井 仁志<sup>2</sup>; 中村 尚<sup>3</sup>

ASANO, Naruhiko<sup>1\*</sup>; KOIKE, Makoto<sup>1</sup>; MATSUI, Hitoshi<sup>2</sup>; NAKAMURA, Hisashi<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 東京大学大学院理学系研究科, <sup>2</sup> 海洋研究開発機構, <sup>3</sup> 東京大学先端科学技術研究センター

<sup>1</sup>University of Tokyo, <sup>2</sup>Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, <sup>3</sup>RCAST, University of Tokyo

Along the Kuroshio ocean current, high sea surface temperature (SST) is maintained even in winter and a steep SST gradient is formed across the current. In winter and spring, cold northwesterly air often flows from the Asia continent into the East China Sea. Once this cold air reaches the Kuroshio warm current, a large temperature contrast between sea surface and surface air (SAT) causes the marine boundary layer unstable and affect low altitude cloud formation. The northwesterly wind also transports a large amount of anthropogenic aerosols to East China Sea. These aerosols work as cloud condensation nuclei (CCN) and they affect microphysical properties of clouds. Because the marine boundary layer stability affects aerosol activation to form cloud particles, the large contrast between SST and SAT over the Kuroshio can also affect the aerosol-cloud interaction as proposed by Koike et al. [2012].

In order to assess the impact of Kuroshio warm SST on low clouds, we made WRF model calculations for a period between 21 Mar and 30 Apr 2009. In addition to the control calculation, we made sensitivity calculations, in which artificially smoothed SST was given for a lower boundary condition. In this smoothed SST, the SST gradually decreases toward higher latitudes and the maximum along the Kuroshio current no longer exists.

In the control calculation, the monthly mean cloud fraction (frequency of cloud occurrence in April 2009) was high in the south of Kuroshio and had a steep north-south gradient, corresponding to the SST steep gradient. A monthly mean liquid water path (LWP) was large along Kuroshio and small in East China Sea, although it enhanced when cyclones passed. As compared with the control calculation, both the cloud fraction and LWP decreased over the Kuroshio in smoothed-SST calculations, and their north-south gradients became gentler.

LWP differences between control and sensitivity calculations varied depending on the wind direction. In northerly wind conditions, the LWP decreased in warmer flank (downwind) of a SST front. Under calm and horizontally homogeneous wind conditions, water vapor transport convergence was relatively small over the Kuroshio and column-integrated water vapor increased mainly by evaporation from the sea surface. In such case, LWP decreased on the Kuroshio in sensitivity calculation. This suggests that warm SST associated with Kuroshio enhances the evaporation and contributes to increase LWP of low clouds.

キーワード: 下層雲, 黒潮

Keywords: low clouds, Kuroshio



## HTDMA-AMS 装置を用いたエアロゾル粒子の吸湿成長度分布および個別粒子の質量スペクトルの測定 Measurement of the hygroscopic growth factor distributions of aerosol particles and the mass spectra of single particles

川名 華織<sup>1\*</sup>; 中山 智喜<sup>2</sup>; 持田 陸宏<sup>1</sup>  
KAWANA, Kaori<sup>1\*</sup>; NAKAYAMA, Tomoki<sup>2</sup>; MOCHIDA, Michihiro<sup>1</sup>

<sup>1</sup>名古屋大学大学院環境学研究科, <sup>2</sup>名古屋大学太陽地球環境研究所  
<sup>1</sup>Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, <sup>2</sup>Solar-Terrestrial Environmental Laboratory, Nagoya University

Hygroscopicity is a property that relates to the lifetime, chemical reactivity and cloud condensation nucleus activity of atmospheric aerosol particles. The amount of water retained by the particles as a function of relative humidity (RH) is governed by the phase state and chemical composition. In this study, hygroscopic growth factor distributions of atmospheric aerosol particles and mass spectra of single particles selected by the growth factors were measured using a combination of hygroscopicity tandem differential mobility analyzer (HTDMA) and a high resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer (AMS) in Nagoya.

The observation of urban aerosols was performed on Higashiyama campus of Nagoya University in June and July, 2013. After aerosols were passed through PM1 cyclone and dried in diffusion driers, 300 nm particles were selected in the first DMA of the HTDMA. The growth factor distributions of the particles were measured under humidified conditions (setting RH: 37%, 65%, and 87%). The measurements were performed in both humidification and dehumidification modes. The mass spectra of single particles with specific hygroscopic growth factors  $g$  (1.0 at setting RH of 37%; 1.0, 1.1, and 1.25 at setting RH of 65%; 1.0 and 1.5 at setting RH of 87%) were measured using the AMS. The size distributions of aerosol particles were measured separately. The concentrations of organic carbon and elemental carbon in parts of the study period were also obtained.

In the humidification mode, the averages of the growth factor distributions at setting RH of 37% and 65% did not show substantial hygroscopic growth in terms of mean  $g$  (1.00 and 1.02, respectively), and those at setting RH of 87% showed large mean  $g$  (1.48). In the dehumidification mode, mean  $g$  of the averages of the growth factor distributions at setting RH of 37% and 65% (1.07 and 1.18, respectively) were substantially larger than those in the humidification mode, suggesting the presence of metastable-state aqueous solutions in the particles. At setting RH of 87%, the mean  $g$  in the dehumidification mode was large (1.44) as in the case of the humidification mode. The mass spectra of single particles with specific  $g$  were extracted from the obtained data; the number of these spectra was 349.

キーワード: 吸湿性, 個別粒子  
Keywords: hygroscopicity, single particle

CCN activity of aerosol and its relation to air mass origins: an analysis based on year-round observation at Noto, Japan  
CCN activity of aerosol and its relation to air mass origins: an analysis based on year-round observation at Noto, Japan

IWAMOTO, Yoko<sup>1\*</sup>; KINOUCHI, Kento<sup>2</sup>; MATSUKI, Atsushi<sup>1</sup>  
IWAMOTO, Yoko<sup>1\*</sup>; KINOUCHI, Kento<sup>2</sup>; MATSUKI, Atsushi<sup>1</sup>

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

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

Atmospheric aerosols play an important role in controlling the earth's radiation balance and/or the hydrological system by acting as cloud condensation nuclei (CCN). For a quantitative evaluation of CCN characteristics in the East Asia, CCN activity of atmospheric aerosols in submicrometer size range were measured at Noto Ground-based Research Observatory (NOTOGRO), located at the tip of Noto peninsula, facing the Sea of Japan. The observation was conducted from October 2012 to September 2013, to investigate the seasonal variability in CCN activity of the atmospheric aerosols.

CCN efficiency spectra, where CCN number fraction is plotted against the diameter of aerosols, were obtained at four different supersaturation (SS) conditions (0.1%, 0.2%, 0.5% and 0.8%) by using a scanning mobility CCN analysis (SMCA) system (Moore et al., 2010). Hygroscopicity parameters kappa (Petters and Kreidenweis, 2007), which depends on the chemical composition of aerosols, were estimated through analyses of the CCN spectra. The bulk chemical composition of non-refractory submicrometer-sized aerosols was also measured by an aerosol chemical speciation monitor (ACSM). Seven-days backward trajectories at the height of 500 m above the sea level were calculated by using NOAA/HYSPLIT4 model.

The CCN activation diameters of the atmospheric aerosols were clearly larger than those of pure ammonium sulfate throughout the year. The mean kappa values ranged between those of pure ammonium sulfate (0.61) and several pure organic compounds (0 to 0.25). These evidences suggest that the atmospheric aerosols were mixture of ammonium sulfate and organics. The bulk chemical composition derived by ACSM also showed that organics, sulfate and ammonium were three major components throughout the observation period. The contribution of organics to the CCN activity of the atmospheric aerosols observed in this study was more apparent than those obtained in the previous studies in the East Asia. As most of the previous CCN studies in East Asia were conducted in the season significantly affected by Asian outflow of pollutants, current numerical models might overestimate CCN concentrations in the East Asia.

The mean kappa values were 0.30, 0.26, and 0.18 during the spring, autumn and summer, respectively. The difference in kappa values among the seasons might be caused by difference in air mass origin. Air masses to the NOTOGRO site came mainly from NW across the Sea of Japan during the autumn and spring, whereas air masses of Pacific origin, those passed over the Japan islands, prevailed in the summer. Relatively high kappa values were observed under the influence of continental polluted air masses with high sulfate concentration. On the other hand, organic aerosols derived by photochemical oxidation were dominant in summer, resulted in low kappa values. The variation in kappa values of organics with air mass origins will also be discussed.

#### References

- Petters and Kreidenweis (2007), *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1961-1971.  
Moore et al. (2010), *Aerosol Sci. Tech.*, 44, 861-871.

キーワード: atmospheric aerosol, cloud condensation nuclei, organic aerosol, hygroscopicity parameter, East Asia  
Keywords: atmospheric aerosol, cloud condensation nuclei, organic aerosol, hygroscopicity parameter, East Asia

## 能登半島における活性化させたCCNの初期成長の通年観測 Long-term observation of initial droplet growth of activated CCN at Noto peninsula, Japan

木ノ内 健人<sup>1\*</sup>; 岩本 洋子<sup>2</sup>; 鏡味 沙良<sup>3</sup>; 松木 篤<sup>2</sup>  
KINOUCHI, Kento<sup>1\*</sup>; IWAMOTO, Yoko<sup>2</sup>; KAGAMI, Sara<sup>3</sup>; MATSUKI, Atsushi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 金沢大学大学院自然科学研究科, <sup>2</sup> 金沢大学環日本海域環境研究センター, <sup>3</sup> 金沢大学理工学域

<sup>1</sup>Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa university, <sup>2</sup>Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa university, <sup>3</sup>College of Science and Engineering, Kanazawa university

大気エアロゾルは雲凝結核 (Cloud Condensation Nuclei: CCN) として働き、雲の光学特性や大気中での寿命などを変化させることで、間接的に気候変動に影響を与える。また、雲粒の粒径はその大小によって雲のアルbedoや降水頻度に影響するため気候変動を考える上で重要な要素の1つと言える。この雲粒の成長に関わる要素として、1. 大気の過飽和度 (Supersaturation: SS)、2. CCNの粒径、3. CCNの化学組成が挙げられる。近年、CCNの化学組成が雲粒の成長を左右するのではないかという報告がある。特に、CCNとして働く大気エアロゾル中に占める有機物の割合の高さが指摘されており (Zhang et al., 2007)、その成分が活性化後の雲粒の成長にどう影響するのかに注目が集まっている。さらに、東アジアは世界の中でも最もエアロゾル濃度が高い地域の1つであり、CCN計測を行うには非常に興味深い地域であると言える。そこで、本研究では能登半島においてCCNカウンタ (CCN counter: CCNC, CCN-100, DMT) を用いた実大気中CCNの活性化初期における粒径の計測と同時に、エアロゾル質量分析計 (Aerosol Chemical Speciation Monitor: ACSM, Aerodyne Inc.) による化学組成の測定も行い、化学組成の変化に伴う初期段階の雲粒粒径の成長の変化を観測した。

本研究では、能登半島先端の珠洲市に設置した能登スーパーサイト (NOTO Ground-based Research Observatory: NOTO-GRO) において観測を行った。大気エアロゾル試料は地上14.7mの高さにあるPM10インレットから採取した。その試料を拡散ドライヤーで乾燥させ、電荷を中和したサブミクロンサイズの粒子を微分型移動度分級器 (Differential Mobility Analyzer: DMA, TSI) へ導入した。DMAで粒径選別した大気試料を分岐させ、凝結核計数器 (CNカウンタ) とCCNカウンタに導入し、高時間分解能でCNとCCNの数粒径分布を得た。CCNカウンタは4つのSS (0.1%、0.2%、0.5%、0.8%) に設定して操作した。また、同一インレットから採取した試料をACSMに導入し、サブミクロンサイズの大気エアロゾルのバルク化学組成も同時計測した。解析にはMoore et al. (2010) の手法を用い、雲粒の粒径を得た。本研究では、無機CCNの代表格である硫酸アンモニウムからできたもの ( $D_{AS}$ ) と実大気エアロゾルから成長してできた雲粒の大きさ ( $D_{ambient}$ ) を比較した。

各季節を通して、SSが大きい場合 (0.5%及び0.8%) では $D_{AS}$ と $D_{ambient}$ で顕著な違いは見られなかった。しかし、SSが小さい条件下 (0.1%及び0.2%) では、秋季と春季に $D_{AS}$ に比べ $D_{ambient}$ の成長が抑制されている期間があった。このことから、SSが小さい場合にはより強くエアロゾルの化学組成の影響を受けることが考えられる。ACSMによるバルク化学組成の結果によると、観測期間を通してサブミクロン粒子はほぼ有機物と硫酸塩、アンモニウムで構成されていたが、雲粒の成長が抑制されていた期間は特に有機物の割合が高い時期と一致することが示された。有機物の割合と雲粒の粒径には負の相関が見られることから、雲粒の成長を抑制した要因は、有機物が大きく影響したと考えられる。一方、冬季の雲粒粒径の変動はSSが小さい条件においても顕著ではなかった。冬季の能登半島は他の季節と異なり、日本海側特有の季節風の影響下にあり、輸送されてくるCCN中に含まれる化学種に違いがあると考えられる。

キーワード: 雲凝結核, 雲粒, 化学組成

Keywords: cloud condensation nuclei, cloud droplet, chemical composition

## 能登半島珠洲における PANs および有機硝酸エステルの季節変動 Seasonal variations of peroxyacyl nitrates and alkyl nitrates concentration at Suzu, the Noto Peninsula

石山 絢菜<sup>1\*</sup>; 高治 諒<sup>1</sup>; 定永 靖宗<sup>1</sup>; 松木 篤<sup>2</sup>; 佐藤 啓市<sup>3</sup>; 長田 和雄<sup>4</sup>; 坂東 博<sup>1</sup>  
ISHIYAMA, Ayana<sup>1\*</sup>; TAKAJI, Ryo<sup>1</sup>; SADANAGA, Yasuhiro<sup>1</sup>; MATSUKI, Atsushi<sup>2</sup>; SATO, Keiichi<sup>3</sup>; OSADA, Kazuo<sup>4</sup>; BANDOW, Hiroshi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 大阪府立大学, <sup>2</sup> 金沢大学, <sup>3</sup> アジア大気汚染研究センター, <sup>4</sup> 名古屋大学

<sup>1</sup>Osaka Prefecture University, <sup>2</sup>Kanazawa University, <sup>3</sup>Asia Center for Air Pollution Research, <sup>4</sup>Nagoya University

$\text{NO}_x$  emissions have been increasing in East Asia with recent remarkable economic progress.  $\text{NO}_x$  has relatively short lifetime and  $\text{NO}_x$  concentrations are governed by local  $\text{NO}_x$  emissions. On the other hand, descendant photochemical products of  $\text{NO}_x$  such as  $\text{T.NO}_3$  (the sum of gaseous nitric acid and particulate nitrates), PANs (peroxyacyl nitrates) and ANs (alkyl nitrates) have longer lifetime than  $\text{NO}_x$ , so that they can be transported over a long-distance. In order to understand influences of the cross-border pollution, it is important to clarify the long-range transport of  $\text{T.NO}_3$ , PANs, and ANs.

We have been continuously observing several pollutants at NOTOGRO (Noto Ground-based Research Observatory) super-site in Suzu, the Noto Peninsula. NOTOGRO is located at 37.45N and 137.36E.  $\text{NO}_x$  were determined by an LED photolytic converter /  $\text{NO-O}_3$  chemiluminescence method.  $\text{NO}_y$  and  $\text{T.NO}_3$  were observed by a scrubber difference /  $\text{NO-O}_3$  chemiluminescence method. CO was monitored by a non-dispersive infrared photometer. PANs and ANs were measured by a thermal dissociation / cavity attenuated phase shift spectroscopy method.

In this presentation, observational results and discussion from December, 2012 to July, 2013 are described, focusing on seasonal variations of PANs and ANs. The air mass origins arriving at Suzu were classified into the following four groups, Russia and North China (RC), Korea and Middle China (KC) and Japan (JP) and Sea (S) using backward trajectory analyses. From winter to spring, both PANs and ANs concentrations from KC were higher than those from the other air mass origins. From spring to summer, their concentrations were independent of air mass origins.

From winter to spring, the lifetimes of PANs and ANs are long because of low temperature and weak solar radiation. In addition, their in-situ photochemical generation rates are low, so that PANs and ANs concentrations in this season are governed by long-range transport. From spring to summer, the lifetimes of PANs and ANs become shorter and their photochemical production rates become higher, that is, local photochemical productions of PANs and ANs are relatively important. Diurnal variations of PANs and ANs also support these concentration variation factors. From winter to spring, no diurnal variations were observed. Meanwhile, PANs and ANs concentrations began to be higher and lower in the daytime and nighttime, respectively, from spring to summer.

キーワード: パーオキシアシルナイトレートおよび有機硝酸エステル, 長距離輸送, 季節変動

Keywords: peroxyacyl nitrates and alkyl nitrates, long-range transport, seasonal variation



## 大気中 PANs・有機硝酸エステル連続測定装置の開発および能登半島珠洲における観測

### Development of a continuous measurement system of PANs and alkyl nitrates in the atmosphere and observations at Suzu, th

高治 諒<sup>1\*</sup>; 石山 絢菜<sup>1</sup>; 定永 靖宗<sup>1</sup>; 松木 篤<sup>2</sup>; 佐藤 啓市<sup>3</sup>; 長田 和雄<sup>4</sup>; 坂東 博<sup>1</sup>  
TAKAJI, Ryo<sup>1\*</sup>; ISHIYAMA, Ayana<sup>1</sup>; SADANAGA, Yasuhiro<sup>1</sup>; MATSUKI, Atsushi<sup>2</sup>; SATO, Keiichi<sup>3</sup>; OSADA, Kazuo<sup>4</sup>; BANDOW, Hiroshi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>大阪府立大学, <sup>2</sup>金沢大学, <sup>3</sup>アジア大気汚染研究センター, <sup>4</sup>名古屋大学

<sup>1</sup>Osaka Prefecture University, <sup>2</sup>Kanazawa University, <sup>3</sup>Asia Center for Air Pollution Research, <sup>4</sup>Nagoya University

Peroxyacyl nitrates (PANs) and alkyl nitrates (ANs) are generated in the atmosphere by oxidation of  $\text{NO}_x$  in the presence of solar ultraviolet. They have a comparatively long lifetime, and are important as transboundary air pollutants. On the other hand, PANs and ANs act as the reservoirs of  $\text{NO}_x$ . In order to clarify transboundary pollution of nitrogen oxides, comprehensive measurements of total odd nitrogen species ( $\text{NO}_y$ ), including PANs and ANs, are required. In this research, a continuous measurement system of total PANs and ANs has been developed by a thermal dissociation / cavity attenuated phase shift spectroscopy (TD/CAPS) method.

This instrument consists of heated quartz tubes to decompose PANs and ANs into  $\text{NO}_2$ , and a CAPS- $\text{NO}_2$  analyzer. This system has three intake lines;  $\text{NO}_2$ , PANs and ANs lines. The  $\text{NO}_2$  line equip of a quartz tube without heating. The PANs and ANs line equip quartz tubes heated at 433 K and 633 K, respectively for thermally decomposing them into  $\text{NO}_2$ . Concentrations of  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_2 + \text{PANs}$  and  $\text{NO}_2 + \text{PANs} + \text{ANs}$  can be obtained from the  $\text{NO}_2$ , PANs and ANs lines, respectively. These concentrations are sequentially measured by switching solenoid valves and then  $\text{NO}_2$ , PANs and ANs concentrations are obtained. Since a part of  $\text{HNO}_3$  is pyrolyzed in the ANs line, annular denuder coated with NaCl to remove  $\text{HNO}_3$  is set before the heated quartz tube in the ANs line. The decomposition efficiencies of PANs and ANs were calibrated to be 100 and 95%, respectively, for all kinds of PANs and ANs examined.

Continuous field observations of PANs and ANs have been being performed at NOTOGRO (Noto ground-based Research observatory) supersite in Suzu, the Noto Peninsula, since November 2012. Continuous measurements of  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}_y$ , T. $\text{NO}_3$  (the sum of gaseous nitric acid and particulate nitrate)  $\text{O}_3$ , and CO have also been being conducted.  $\text{NO}_y$  concentrations were in agreement with the sum of observed  $\text{NO}_y$  components (=  $\text{NO}_x + \text{T.NO}_3 + \text{PANs} + \text{ANs}$ ) regardless of seasons.  $\text{NO}_x$  fractions were the highest in  $\text{NO}_y$  constituents. Fractions of T. $\text{NO}_3$  in January and February were lower than those in other months. This reflects that wet deposition of T. $\text{NO}_3$  would be accelerated in winter due to snowfall. On the other hand, PANs fractions in spring and summer were smaller than those in winter. This suggests that temperature increasing promotes decomposition of PANs.

キーワード: ペルオキシアシル硝酸 (PANs), 有機硝酸エステル, 反応性総窒素酸化物, キャビティ減衰位相シフト分光法  
Keywords: peroxyacyl nitrates (PANs), alkyl nitrates, total odd nitrogen species, cavity attenuated phase shift spectroscopy

## NO<sup>+</sup> を試薬イオンにした化学イオン化質量分析法によるアルカンのオンライン計測 On-line measurements of multiple alkanes by chemical ionization mass spectrometry using NO<sup>+</sup> as the reagent ion

猪俣 敏<sup>1\*</sup>; 谷本 浩志<sup>1</sup>; 山田 裕之<sup>2</sup>  
INOMATA, Satoshi<sup>1\*</sup>; TANIMOTO, Hiroshi<sup>1</sup>; YAMADA, Hiroyuki<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 国立環境研究所, <sup>2</sup> 交通安全環境研究所  
<sup>1</sup>NIES, <sup>2</sup>NTSEL

大気中のエアロゾルは地球大気の大気熱収支に影響を及ぼし、一般的には冷却に作用する。しかし、その放射強制力の見積りの誤差は大きく、全放射強制力の誤差の大部分を占めている。エアロゾルの見積りにおいて、二次生成の寄与を過小評価していることが指摘されている。その原因の1つとしては、半揮発性、中間揮発性（揮発性と半揮発性の中間）の揮発性有機化合物（VOC）を十分に捉えられていない可能性が考えられている。半揮発性、中間揮発性の VOC は、蒸気圧が低いため、壁、ライン等への吸着が考えられ、そのために過小評価している可能性が考えられる。そこで、これら半揮発性、中間揮発性の VOC をリアルタイムで、しかも多種類を同時に測定することが必要と考えている。

H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> を試薬イオンとした陽子移動反応質量分析法（PTR-MS）では、従来の GC 法等では定量が困難であった含酸素 VOC を含め、ほとんどの VOC を検出することができるが、ただアルカンに関してはイオン化が起こらなかったり、あるいはフラグメンテーションが起こったりして、測定ができなかった。アルカンは GC 法を用いて安定して測定することは可能であるが、炭素数 12 以上の中間揮発性のものになると、キャニスター内で消失が起こることが指摘されており、そこで我々は炭素数 12 以上のアルカンを主に検出対象としたリアルタイム計測手法の開発に取り組んだ。

最近、PTR-MS の試薬イオンを切り替えられる手法が開発され、NO<sup>+</sup> を試薬イオンにして、アルカンの検出特性について調べた。ノルマルトリデカン（分子量 184）の一例を示している。従来の H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> でのイオン化では、フラグメンテーションが起こり、多くのアルキルラジカルイオンが検出されることになり、この質量スペクトルを見ても何をイオン化したのかわからない。一方、NO<sup>+</sup> を試薬イオンに用いると、質量数 183 のイオンシグナルが 1 本だけ強く検出された。このことから、分子量 184 の化合物が存在することがわかり、C<sub>13</sub> のアルカンと帰属することができる（ただし異性体は区別できない）。

この手法を用いて、シャシーダイナモメータで過渡走行モードを走行する自動車から排出される多種類のアルカンをリアルタイムで計測した。実際、C<sub>4</sub> から C<sub>16</sub> の多種類のアルカンの秒オーダーでの濃度変化を捉えることに成功した。濃度レベルも ppmv オーダーから ppbv オーダーの変化を検出できた。ガソリン車は、スタート時、エンジン、三元触媒が温まっていない時に、アルカンの多くの排出が見られた。一方のディーゼル車では、急激な加速時の排出が見られた。また、ディーゼル車のほうがガソリン車よりも重いアルカンが検出され、これらのアルカンの排出は燃料（ガソリン・軽油）由来であることを示している。今後、自動車排ガスからの中間揮発性 VOC の排出が二次粒子生成に及ぼす影響に関する研究を行う予定である。

キーワード: PTR-MS, アルカン, NO<sup>+</sup> 化学イオン化, ガソリン車, ディーゼル車, 排ガス  
Keywords: PTR-MS, alkane, NO<sup>+</sup> chemical ionization, Gasoline vehicle, Diesel vehicle, Exhaust gas

## 2013年の千葉とつくばにおける MAX-DOAS 法によるホルムアルデヒドとグリオキサル濃度変動の観測 Observation of formaldehyde and glyoxal variations by MAX-DOAS in Chiba and Tsukuba in 2013

陳 誠<sup>1\*</sup>; 倪 聞涛<sup>1</sup>; 入江 仁士<sup>1</sup>  
CHIN, Sei<sup>1\*</sup>; NI, Wentao<sup>1</sup>; IRIE, Hitoshi<sup>1</sup>

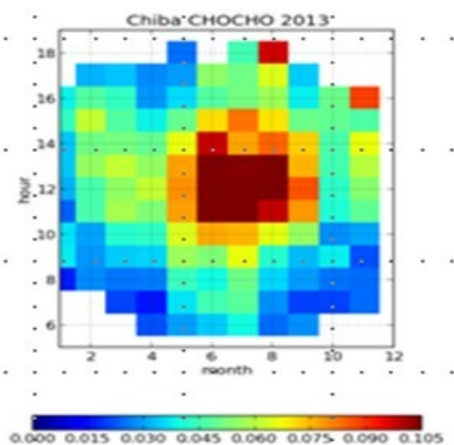
<sup>1</sup> 千葉大学  
<sup>1</sup> Chiba university

BVOC(Biogenic Volatile Organic Compounds) は常温常圧で大気中に容易に揮発する有機化学物のうち植物から放出されるものの総称のことである。BVOC の大気中の反応は、大気酸化能を左右する OH ラジカルの収支に大きな影響を及ぼす。また、BVOC の反応で生成するオゾンは、人の健康や植物に悪影響を及ぼすほか、強力な温室効果気体としてもはたらく。更に、BVOC の酸化反応の生成物の一部はエアロゾルを形成し、放射収支や雲の形成に関与する。この様に、BVOC は人間や植物を取り巻く大気質や気候と深く関わっている。グリオキサルとホルムアルデヒドは BVOC の重要な指標の一つであるが、観測データは限られている。本研究では MAX-DOAS 法によって観測された、グリオキサルとホルムアルデヒド濃度を日変動や季節変動の観点から詳しく解析し、その変動要因を議論する。

本研究で使用した MAX-DOAS(Multi-Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy) 法は、複数の仰角(本研究の仰角は 2 度、4 度、8 度、15 度、30 度と 70 度)について紫外可視域の太陽散乱光のスペクトルを測定する方法である。我々は千葉大学(北緯 35.62 度、東経 140.10 度)およびつくばの気象研究所(北緯 36.06 度、東経 140.13 度)において 2013 年に通年観測を実施した。グリオキサルとホルムアルデヒド濃度の情報はそれぞれ、436.0-457.0nm と 336.5-359.0nm の波長域を DOAS 法を用いて解析して得た。インバージョン法と放射伝達モデルを利用して、地表付近(高度 0-1km)の濃度を導出した。

2013 年の一年間、千葉で観測されたグリオキサル濃度のデータを図 1 に示す。季節変化と日変化を調べるために、各月において 1 時間毎の平均値を計算した。グリオキサルの濃度が日中に高く、また、夏季に高いという明瞭な日変化・季節変化が起きていることが分かった。夏季の正午には、0.105ppbv 以上まで増大した。同様な日変化・季節変換はつくばでも観測された。本発表ではホルムアルデヒドのデータも合わせて解析し、2013 年の一年間の千葉とつくばで観測したのデータを整理し、一年間の変化原因を議論する。

キーワード: ホルムアルデヒド, グリオキサル, MAX-DOAS, 日変化, 季節変化  
Keywords: Formaldehyde, Glyoxal, MAX-DOAS, diurnal variation, seasonal variation



## 光化学オゾン生成速度直接測定装置の開発 Development of a direct measurement system of photochemical ozone production rate in the troposphere

川崎 粹央<sup>1\*</sup>; 定永 靖宗<sup>1</sup>; 田中 悠基<sup>1</sup>; 梶井 克純<sup>2</sup>; 坂東 博<sup>1</sup>  
KAWASAKI, Shio<sup>1\*</sup>; SADANAGA, Yasuhiro<sup>1</sup>; TANAKA, Yuki<sup>1</sup>; KAJII, Yoshizumi<sup>2</sup>; BANDOW, Hiroshi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>大阪府立大学, <sup>2</sup>京都大学

<sup>1</sup>Osaka Prefecture University, <sup>2</sup>Kyoto University

Recently, ozone concentrations in the troposphere have been rising in spite of a steady decrease in concentrations of ozone precursors such as  $\text{NO}_x$  and volatile organic compounds. Photochemical production processes of ozone are non-linear to concentrations of ozone precursors. In addition, ozone concentration variations are influenced by meteorological factors such as transport and deposition processes as well as photochemistry. It is useful that the meteorological and photochemical factors could be divided to discuss ozone concentration variations. In order to discuss only "photochemical" factors for ozone production, a direct measurement system of photochemical ozone production rate has been developed.

Ambient air is introduced into "reaction" and "reference" chambers. The reaction and reference chambers (171-mm inner diameter and 500-mm length) are made of quartz and Pyrex, respectively. Inner walls of both the chambers are coated with Teflon to avoid wall loss of ozone. An outer wall of the reference chamber is coated with a UV-cut film (50%-cutoff wavelength of 405 nm). In the reaction chamber, photochemical reactions proceed to generate ozone. On the other hand, ozone is not produced photochemically in the reference chamber. Air passed from the reaction and reference chambers is introduced into "NO-reaction" tubes to convert  $\text{O}_3$  to  $\text{NO}_2$  in the presence of a high concentration of NO, and then the air is introduced into an  $\text{NO}_2$  measurement system by a laser-induced fluorescence technique. Increment of ozone ( $\Delta\text{O}_3$ ) is defined by the difference of  $\text{NO}_2$  concentrations derived from the reaction chamber and those from reference chamber. The ozone production rate is obtained by dividing  $\Delta\text{O}_3$  by a mean residence time of air in the reaction chamber ( $\tau$ ). In this system,  $\text{O}_3$  concentrations are not directly measured but  $\text{NO}_2$  concentrations converted by the reaction of  $\text{O}_3$  with excess NO are observed. This is because the photostationary states between  $\text{NO}_x$  and  $\text{O}_3$  are different between in the reaction and reference chambers, and ozone concentrations vary apparently. The sum of ozone and  $\text{NO}_2$  concentrations (abbreviated as PO) are kept in the different photostationary states, so that this instrument measures production rates of PO instead of those of ozone practically.

Important parameters in this system are (1) ultraviolet transmittance of the reaction and reference chambers, (2)  $\tau$ , and (3) conversion efficiency of  $\text{O}_3$  to  $\text{NO}_2$  in the NO-reaction tube. For (1), we measured solar spectra at inside and outside of the chambers using a spectroradiometer. Almost a hundred % of solar UV was transmitted into the reaction chamber. A wall of the reference chamber cut off solar UV adequately. For (2), about 10 ppmv of pulsed  $\text{NO}_2$  was added into the reaction chamber and temporal variations of LIF signals were measured.  $\tau$  was calculated to be  $22.1 \pm 0.5$  min using the temporal variation the signals. For (3), quantitative conversions of  $\text{O}_3$  up to 160 ppbv by NO in the NO-reaction tube were confirmed under the excess NO condition 0.97 ppmv.

キーワード: 光化学オゾン, オゾン生成速度の直接測定, レーザー誘起蛍光法

Keywords: photochemical ozone, direct measurement of ozone production rate, laser-induced fluorescence



## 中国から日本へのオゾン越境汚染の事例解析 Transboundary ozone pollution from China to Japan; a case study

毛家村 友里子<sup>1\*</sup>; 林田 佐智子<sup>1</sup>  
YURIKO, Keyamura<sup>1\*</sup>; HAYASHIDA, Sachiko<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 奈良女子大学

<sup>1</sup> Faculty of Science, Nara Woman's University

しばしば観測される日本における対流圏オゾンの増加は、風上にある中国から高濃度オゾンが長距離輸送されたためではないかと疑われている。

本研究では、日本の環境基準値である 60ppbv を超える高濃度オゾンが下部対流圏において連続的に観測された事例に対し、その観測地点から 1 時間毎に後方流跡線解析を行った。流跡線解析には、本研究室で開発された SPIRAL を用いた。本研究では、気象研究所のオゾンライダーで得られたオゾン濃度の鉛直分布と日本全国で取得された地上オゾン観測データを使用した。オゾンライダーは Nakazato et al. (Applied Optics, 2007) で述べられているように、従来よりも短い波長を用いて昼夜連続での観測を行っている。一方、大気環境時間値データは、1 時間ごとに直接大気中に含まれるオゾンの濃度を測定している。両者のデータは短い時間間隔で得られているため、流跡線解析の結果と観測されたオゾン濃度の時系列変動を詳細に対応させる事が出来る。さらに、流跡線解析の結果と、Aura 衛星に搭載された Ozone Monitoring Instrument (OMI) のオゾン鉛直分布データを比較する。ここで使用した OMI のデータは X.Liu らにより、紫外・可視スペクトルを用いて、対流圏を 3 層に区切った層ごとのオゾン濃度として直接導出されたものである [Liu et al., 2010]。このように、本発表では、地上観測データや衛星データを用いて空気塊の輸送過程を解析することで、中国から高濃度オゾンが流出し日本に長距離輸送された可能性について議論する。

本研究は Grant-in-Aid from the Green Network of Excellence, Environmental Information (GRENE - ei) の支援のもと実施されている。さらに、OMI のデータはハーバード大学の Xiong.Liu 氏と Kelly.Chance 氏から提供を受けた。オゾンライダーは中里真久氏より提供を受けた。

キーワード: 対流圏, オゾン, 越境汚染, 長距離輸送, 中国

Keywords: troposphere, ozone, trajectory, transport, China

## リモートセンシングによる下部対流圏オゾン量導出のための検証観測 Validation observation for the derivation of lower tropospheric ozone by remote sensing

谷中 郁哉<sup>1\*</sup>; 北 和之<sup>2</sup>; 山口 裕樹<sup>1</sup>; 福寿 旅人<sup>1</sup>; 板橋 良平<sup>1</sup>; 木名瀬 健<sup>1</sup>; 入江 仁士<sup>3</sup>; 野口 克行<sup>4</sup>; 中山 智喜<sup>5</sup>; 松見 豊<sup>5</sup>; 永井 智広<sup>6</sup>; 酒井 哲<sup>6</sup>; 財前 祐二<sup>6</sup>; 森野 勇<sup>7</sup>; 内野 修<sup>7</sup>; 井上 誠<sup>7</sup>; 田中 智章<sup>8</sup>  
YANAKA, Fumiya<sup>1\*</sup>; KITA, Kazuyuki<sup>2</sup>; YAMAGUCHI, Yuuki<sup>1</sup>; FUKUJU, Tabito<sup>1</sup>; ITABASHI, Ryohei<sup>1</sup>; KINASE, Takeshi<sup>1</sup>; IRIE, Hitoshi<sup>3</sup>; NOGUCHI, Katsuyuki<sup>4</sup>; NAKAYAMA, Tomoki<sup>5</sup>; MATSUMI, Yutaka<sup>5</sup>; NAGAI, Tomohiro<sup>6</sup>; SAKAI, Tetsu<sup>6</sup>; ZAIZEN, Yuji<sup>6</sup>; MORINO, Isamu<sup>7</sup>; UCINO, Osamu<sup>7</sup>; INOUE, Makoto<sup>7</sup>; TANAKA, Tomoaki<sup>8</sup>

<sup>1</sup> 茨城大学大学院理工学研究科, <sup>2</sup> 茨城大学理学部, <sup>3</sup> 千葉大学環境リモートセンシング研究センター, <sup>4</sup> 奈良女子大学理学部, <sup>5</sup> 名古屋大学太陽地球環境研究所, <sup>6</sup> 気象研究所, <sup>7</sup> 国立環境研究所, <sup>8</sup> NASA エイムズ研究センター

<sup>1</sup>Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, <sup>2</sup>College of Science, Ibaraki University, <sup>3</sup>Center for Environmental Remote Sensing, Chiba University, <sup>4</sup>Faculty of Science, Nara Women's University, <sup>5</sup>Solar-Terrestrial Environment Laboratory, Nagoya University, <sup>6</sup>Meteorological Research Institute, <sup>7</sup>National Institute for Environmental Studies, <sup>8</sup>NASA Ames Research Center

対流圏下部のオゾンは光化学スモッグを引き起こす光化学オキシダントの主成分であり、高濃度になると人体の健康や農作物・生態系に悪影響を及ぼす。そのため大気汚染物質として、その挙動を把握することが重要である。近年日本ではオゾン前駆気体の現象に反して下部対流圏オゾン量の増加傾向が認められており、その原因の一つとして中国大陸などからの越境汚染が考えられているが、未だその実態は明らかではない。越境汚染のような広域な現象を観測するためには、人工衛星などからのリモートセンシングが有効であると考えられるが、下部対流圏オゾンの観測については観測される光強度、地表面反射スペクトルの影響などにより従来困難であった。そのため本研究では、衛星リモートセンシングによる下部対流圏オゾン観測の実現に向けて多波長同時分光観測を提案し、その検証のための航空機観測を実施した。

多波長同時分光観測は、オゾンが紫外・可視・赤外光など異なる波長域の光を吸収し、かつ各波長域で吸収の高度依存性が異なることを利用して、その違いから下部対流圏オゾン濃度を推定する手法である。本研究では紫外域と可視域での太陽散乱光スペクトルを観測することによって、主にレイリー散乱の散乱強度の違いにより下部対流圏で生じる光路長の差を利用して、下部対流圏オゾン量の導出を試みる。

この手法について、2012年9月10日および13日に筑波上空で航空機による検証観測を行った。航空機には、分光器 Maya2000pro とオゾン計を搭載し、25000ft(7600m) と 2500ft(760m) の2つの高度で紫外・可視散乱光スペクトルとオゾンの直接観測を行った。同時に、気象研究所で CRDS や PASS、PSAP による地上エアロゾル観測、オゾン計による地表オゾンの観測、ライダー観測によるオゾンおよびエアロゾルの高度分布観測が行われた。また、オゾンゾンデによるオゾン高度分布の直接観測を行った。航空機からは、紫外(波長 300~380nm) および可視(波長 400~700nm) 域での天頂散乱光、鉛直下方散乱光を観測している。特に下方からの散乱光には地表反射光が大きく関与しており、オゾン量の精度良い推定のためには地表反射スペクトルの正確な推定が不可欠となる。今回、低高度(2500ft)にて緑地帯、刈田(農場)、裸地、市街地などの異なる地表利用状況での地表反射スペクトルを測定した。地表反射スペクトルの推定には、航空機周辺やその下方での散乱の影響を考慮しなければならない。そのため観測時の幾何学条件およびエアロゾルの条件を設定し、放射伝達モデル SCIATRAN(Rozanov et al.,2005)にて天頂方向、鉛直下方それぞれのスペクトルを計算し、観測されたスペクトルからエアロゾル散乱を考慮して推定を行った。

航空機観測では、2013年5月31日に取得した太陽直達光スペクトルと、各直下視方向の観測スペクトルの比から差分分光フィッティングにより傾斜オゾンカラム量を導出する。推定された地表反射スペクトルを考慮して、導出された傾斜オゾンカラム量の結果、および考察について、講演会にて報告を行う。

謝辞: 本研究は、科学研究費補助金「可視紫外同時分光観測による地表境界層オゾンのリモートセンシング手法の開発」によるものです。ここに記し、深く感謝します。

キーワード: リモートセンシング, 下部対流圏オゾン  
Keywords: Remote Sensing, Lower tropospheric ozone

## 中国華北平原における CO と火災件数の関係 The Relationship between CO Concentration and Biomass Burning over the North China Plain

茅場 聡子<sup>1\*</sup>; 林田 佐智子<sup>1</sup>; 小野 朗子<sup>1</sup>  
KAYABA, Satoko<sup>1\*</sup>; HAYASHIDA, Sachiko<sup>1</sup>; ONO, Akiko<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 奈良女子大学

<sup>1</sup> Faculty of Science, Nara Women's University

CO は化学過程においてメタンや対流圏オゾン濃度に関与することから、重要な間接的温室効果ガスと見なされており、その時空間変動を把握することは重要である。

中国華北平原で 6 月初旬に行われる冬小麦収穫後の残渣焼却は大気中 CO 濃度に大きな影響を及ぼしていることが指摘されており [Wang et al., JGR, 2002]、更に 2006 年の中国泰山における現地観測とモデルシミュレーションによって確認されている [Kanaya et al., ACP, 2013 及び ACP 特集号参照]。また、近年の急速な経済成長に伴い、工業活動による CO の放出が急増している [Ohara et al., ACP, 2007]。この様に、火災 (バイオマスバーニング) と火災以外のソースが混在するこの地域において、火災発生地域と CO 濃度の関係を調べることは、ソースの違いを把握することに繋がると考えられる。そこで本研究では、衛星観測データを用いて中国華北平原における火災発生地域と CO 濃度の関係を調べた。

解析したデータは以下の通りである。CO 濃度データは Terra 衛星搭載の MOPITT センサ (Ver5) による混合比プロダクト、火災件数データは Terra, Aqua 衛星搭載の MODIS センサによる熱異常値データ (Thermal Anomalies & Fire) に火災検知アルゴリズム [Giglio et al., RSE, 2003] を適用して作成されたアジア域森林火災プロダクト [Takeuchi and Yasuoka, 2006] である。解析期間は 2001~2012 年と定めた。

火災件数と CO 濃度の時空間分布を調べたところ、毎年 6 月には火災件数の急増に伴う CO 濃度の上昇が見られ、上記で述べた畑作の残渣焼却が大気中 CO 濃度へ与える影響が衛星観測からも捉えられていた。一方で秋から冬にかけては、火災はほぼ検知されていないにも関わらず CO 濃度は増加する。これは工業活動や暖房の影響である可能性が高い。更に、6 月と秋から冬の時期では CO 濃度の年々変動の様相は異なっていた。

本研究は、文部科学省の Green Network of Excellence, Environmental Information (GRENE-ei) 事業の支援を受けて実施しています。

## 南米チリ・アルゼンチンにおける大気環境リスク管理システムの開発プロジェクト Development of Atmospheric Environmental Risk Management System in Chile and Argentina

水野 亮<sup>1\*</sup>; 杉本 伸夫<sup>2</sup>; 長浜 智生<sup>1</sup>; 大山 博史<sup>1</sup>; 中島 拓<sup>1</sup>; 杉田 考史<sup>2</sup>; 秋吉 英治<sup>2</sup>; 中根 英昭<sup>3</sup>; 山岸 久雄<sup>4</sup>; 小川 英夫<sup>5</sup>

MIZUNO, Akira<sup>1\*</sup>; SUGIMOTO, Nobuo<sup>2</sup>; NAGAHAMA, Tomoo<sup>1</sup>; OHYAMA, Hirofumi<sup>1</sup>; NAKAJIMA, Tac<sup>1</sup>; SUGITA, Takafumi<sup>2</sup>; AKIYOSHI, Hideharu<sup>2</sup>; NAKANE, Hideaki<sup>3</sup>; YAMAGISHI, Hisao<sup>4</sup>; OGAWA, Hideo<sup>5</sup>

<sup>1</sup> 名古屋大学太陽地球環境研究所, <sup>2</sup> 国立環境研究所, <sup>3</sup> 高知工科大学, <sup>4</sup> 国立極地研究所, <sup>5</sup> 大阪府立大学

<sup>1</sup>Solar-Terrestrial Environment Laboratory, Nagoya University, <sup>2</sup>National Institute for Environmental Studies, <sup>3</sup>Kochi University of Technology, <sup>4</sup>National Institute of Polar Research, <sup>5</sup>Osaka Prefecture University

我々、名古屋大学太陽地球環境研究所と国立環境研究所の研究者を核としたグループでは、昨年度より JST - JICA SATREPS(地球規模課題対応国際科学技術協力) プログラムの下で、標記の国際協力プロジェクトをスタートさせた。本プロジェクトでは、先端的観測施設の空白域である南米地域での地上大気観測網、特にオゾン・紫外線およびエアロゾルの観測網をアルゼンチンおよびチリとの国際協力の下で整備し、その観測網で得られた情報を一般市民や関係諸機関に準リアルタイムで伝達するための情報通信システムを開発することを目的とした5年間のプロジェクトである。南半球に位置する(南極を除く)3大陸のうち、最も南まで広がっている南米大陸の南端の上空はオゾンホールがしばしば到来し、パタゴニアの南部地域に居住している住民にとっては、オゾンホールは日常の生活に密着した現象となっている。また、アンデスの山々を間に挟むチリとアルゼンチンでは、大きな火山の噴火が数年に一度の割合で起きており、火山灰の飛散が航空機の運航に影響を与えているが、火山灰の動きを迅速に把握し予測するための有効な観測網が存在していなかった。

そこで、本プロジェクトでは、アルゼンチンの CEILAP(レーザー応用技術研究センター) およびチリのマゼラン大学と協力しながら、両国におけるオゾン・紫外線・エアロゾルの観測網を新たに整備する。オゾンに関しては、アルゼンチン南端部に位置するリオ・ガジェゴスで差分吸収ライダー、ミリ波分光計、ブリューワー分光計等を設置した総合的な観測施設を充実させ、エアロゾルについては6台のラマンライダーと3台の高分散スペクトルライダーの計9台からなるライダーの広域観測網を整備する。また観測網で取得されたデータを集約し、短期予測を行うためのデータ解析システムやモデルの構築を目指す。取得されたデータは、チリ・アルゼンチンの関係諸機関の間で共有されるだけでなく、国際的なデータベースにも供出し、関連分野の研究者が活用できるように整備していく計画である。

発表では、プロジェクトの概要と初年度終了時点での進捗、初期成果の報告等を行う。

キーワード: エアロゾル, オゾンホール, ライダー, ミリ波分光, 国際協力, 社会貢献

Keywords: Aerosol, Ozonehole, Lidar, Millimeter-wave spectroscopy, International cooperation, Contribution to society



## MAX-DOAS 法による大気汚染物質の水平分布観測 Observations of horizontal distributions of air pollutants by MAX-DOAS

倪 聞涛<sup>1\*</sup>; 入江 仁士<sup>1</sup>; 陳 誠<sup>1</sup>; 高村 民雄<sup>1</sup>; KHATRI Pradeep<sup>1</sup>  
NI, Wentao<sup>1\*</sup>; IRIE, Hitoshi<sup>1</sup>; CHEN, Cheng<sup>1</sup>; TAKAMURA, Tamio<sup>1</sup>; KHATRI, Pradeep<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 千葉大学  
<sup>1</sup>Chiba University

2012 年 6 月に我々は千葉大学に MAX-DOAS 装置を設置し、それ以来、連続観測を実施している。MAX-DOAS 法は複数の仰角で太陽散乱光の紫外可視域のスペクトルを測定し、それらを放射伝達モデルやインバージョン法を利用してエアロゾル・ガス成分の鉛直分布/対流圏積算量を算出する手法である (Irie et al., 2008, 2009; Vlemmix, 2010)。本研究ではまず、MAX-DOAS 装置で測定したエアロゾル光学的厚さ (AOD) のデータとスカイラジオメーターのデータを比べて、一致性を調べた。両者は概ね 30 % 以内で一致したことが分かった。次に、2 台の装置 (1 号機、2 号機) を同じ場所に同じ方位に向けて設置し、同時観測を実施した。両方の装置とも、460-490 nm および 338-370 nm の波長範囲を DOAS 法で解析し、O<sub>4</sub>(O<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>; 酸素分子の衝突錯体) の差分スラントカラム濃度 (DSCD) を導出した。仰角の系統的誤差が及ぼす O<sub>4</sub> DSCD 値への影響を定量化するために、2 号機の仰角設定に ± 0.5 度、± 1.0 度のオフセットを与えた実験を行い、1 号機と 2 号機の O<sub>4</sub> DSCD 値の比較を行った。相関解析等による詳細な比較を行ったところ、O<sub>4</sub> DSCD 値は概ね 20% 以内で一致した、± 0.5 度程度の小さなオフセットによって有意な系統的な影響が認められないことが分かった。このような詳細な誤差評価を踏まえ、2013 年 12 月より、1 号機を北、2 号機を西に向けた水平分布観測を実施している。本講演ではその結果についても議論する。

キーワード: MAX-DOAS, 仰角オフセット, 鉛直分布, 対流圏積算量, スラントカラム濃度  
Keywords: MAX-DOAS, Elevation angle offset, vertical profile, tropospheric column amount, differential slant column density

## GOSAT SWIR xCH<sub>4</sub> の検証 (地上観測ネットワーク TCCON と航空機観測を用いて) Validation of GOSAT SWIR xCH<sub>4</sub> using TCCON and Airborne Measurements

岩崎 千沙<sup>1\*</sup>; 林田 佐智子<sup>1</sup>; 小野 朗子<sup>1</sup>; 町田 敏暢<sup>2</sup>  
IWASAKI, Chisa<sup>1\*</sup>; HAYASHIDA, Sachiko<sup>1</sup>; ONO, Akiko<sup>1</sup>; MACHIDA, Toshinobu<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 奈良女子大学, <sup>2</sup> 国立環境研究所

<sup>1</sup>Faculty of Science, Nara Women's University, <sup>2</sup>NIES

メタン (CH<sub>4</sub>) は短寿命大気汚染物質 (Short-Lived Climate Pollutants; SLCPs) のひとつであり, その発生源と消失源を推定するために, 世界規模で正確な観測をおこなうことが求められている. CO<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> の全球濃度分布を調べるため, 2009 年に GOSAT (Greenhouse gases Observing SATellite) が打ち上げられ, 現在も観測を続けている. しかし, 雲が多く発生する地域では衛星観測が困難であるため, この地域での CH<sub>4</sub> 収支を理解するには, 適切な雲スクリーニングによりデータを選別し, 検証する必要がある.

本研究では, GOSAT の短波長赤外域 (Short-Wavelength InfraRed; SWIR) での観測から求められたメタン混合比 (xCH<sub>4</sub>) プロダクトを, 地上観測ネットワーク TCCON (Total Carbon Column Observing Network) のデータと比較し, 検証した. NIES (National Institute for Environmental Studies) プロダクトに対する同様の解析の結果が Yoshida et al. (AMT, 2013) で既に報告されているが, 本研究は解析期間を延長し, 観測地点を拡げて TCCON のデータを使用した. 先行研究は 2009 年 6 月から 2012 年 12 月について, 13 地点で観測された TCCON のデータを用いたのに対し, 本研究は 2009 年 6 月から 2013 年 8 月について, 17 地点で観測された TCCON のデータを用いた. 全期間の平均の NIES プロダクトと TCCON のデータの差は,  $-6.0 \pm 16.1$  ppbv であった.

また, "proxy 法" によって得られた RemoTeC-MACC プロダクトに対し, 3 つの異なる条件で雲スクリーニングをおこない, 適切な条件を検討した. "proxy 法" は, 雲の多い状態に対しても, 多くのプロダクトを作成することができるという利点がある. さらに, シベリアを中心に, GOSAT のデータと航空機観測のデータとの比較もおこなったので, 併せて結果を報告する.

### 謝辞

本研究は, 環境省・環境研究総合推進費の平成 24-26 年度課題 (A-120) により実施しています. RemoTeC-MACC プロダクトは, Andre Butz 博士 (IMK-ASF, Karlsruhe Institute of Technology; KIT) より提供していただきました.

キーワード: GOSAT, 検証, メタン, 雲スクリーニング, 航空機

Keywords: GOSAT, validation, methane, cloud screening, aircraft

## 1988-2010年の日本上空の対流圏メタンの変動 Variations of tropospheric methane over Japan during 1988-2010

梅澤 拓<sup>1\*</sup>; 後藤 大輔<sup>1</sup>; 青木 周司<sup>1</sup>; 石島 健太郎<sup>2</sup>; Patra Prabir<sup>2</sup>; 菅原 敏<sup>3</sup>; 森本 真司<sup>1</sup>; 中澤 高清<sup>1</sup>  
UMEZAWA, Taku<sup>1\*</sup>; GOTO, Daisuke<sup>1</sup>; AOKI, Shuji<sup>1</sup>; ISHIJIMA, Kentaro<sup>2</sup>; PATRA, Prabir<sup>2</sup>; SUGAWARA, Satoshi<sup>3</sup>; MORIMOTO, Shinji<sup>1</sup>; NAKAZAWA, Takakiyo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東北大学大学院理学研究科大気海洋変動観測研究センター, <sup>2</sup> 海洋研究開発機構地球環境変動領域, <sup>3</sup> 宮城教育大学  
<sup>1</sup>Center for Atmospheric and Oceanic Studies, Graduate School of Science, Tohoku University, <sup>2</sup>Research Institute for Global Change, JAMSTEC, Yokohama, Japan, <sup>3</sup>Miyaigi University of Education, Sendai, Japan

Mixing ratios of greenhouse gases and related trace gases have been measured using chartered and commercial aircraft in the lower to upper troposphere (LT and UT) over Japan by Tohoku University. We present variations of CH<sub>4</sub> during 1988-2010. The analysis is aided by simulation results using an atmospheric chemistry transport model (i.e. ACTM). Tropospheric CH<sub>4</sub> over Japan shows altitude-dependent interannual and seasonal variations, reflecting differences in air mass origins at different altitudes. The long-term trend and interannual variation of CH<sub>4</sub> in the LT are consistent with previous reports of measurements at surface baseline stations in the northern hemisphere. However, those in the UT show excursions from those in the LT. In the UT, CH<sub>4</sub> mixing ratios show seasonal maximum in August due to efficient transport of air masses influenced by continental CH<sub>4</sub> sources, while LT CH<sub>4</sub> reaches its seasonal minimum during summer due to seasonally maximum chemical loss. Vertical profiles of the CH<sub>4</sub> mixing ratios also vary with season, reflecting the altitude-dependent seasonal cycles. In summer, transport of CH<sub>4</sub>-rich air from Asian regions elevates UT CH<sub>4</sub> levels, forming the uniform vertical profile above the mid troposphere. On the other hand, CH<sub>4</sub> decreases nearly monotonically with altitude in winter-spring. The ACTM simulations with different emission scenarios reproduce general features of the tropospheric CH<sub>4</sub> variations over Japan. Tagged tracer simulations using the ACTM indicate substantial contributions of CH<sub>4</sub> sources in South Asia and East Asia to the summertime high CH<sub>4</sub> values observed in the UT. This suggests that our observation data over Japan are highly valuable for capturing CH<sub>4</sub> emission signals, particularly from the Asian continent.

キーワード: 航空機観測, メタン, 対流圏, 日本上空  
Keywords: aircraft observation, methane, troposphere, over Japan

## 中赤外レーザー分光法を用いたCO<sub>2</sub>安定同位体の測定：都市のCO<sub>2</sub>循環の解析 Measurement of CO<sub>2</sub> stable isotope ratio by mid-infrared laser absorption spectrometry; analysis of CO<sub>2</sub> cycle in urban

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>

YUBA, Akie<sup>1\*</sup>; TAKAHASHI, Kenshi<sup>2</sup>; NAKAYAMA, Tomoki<sup>1</sup>; MATSUMI, Yutaka<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>Solar-terrestrial environment laboratory, Nagoya university, <sup>2</sup>Research Institute for Sustainable Humanosphere, Kyoto University

CO<sub>2</sub> concentration has been increasing from the range of 275 ppmv (parts per million by volume) to 285 ppmv in the previous industrial period to about 400 ppmv in 2013. IPCC reported that CO<sub>2</sub> has the most effective on the positive radiative force. The insight of CO<sub>2</sub> emission and absorption flux helps us to estimate the variation of radiative forcing and atmospheric environment. CO<sub>2</sub> concentration changed with the anthropogenic and biogenic emission and absorption. The stable isotope ratio of CO<sub>2</sub> ( $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ ) is associated with the CO<sub>2</sub> source such as combustion and biogenic respiration. The contribution of each CO<sub>2</sub> source in the urban area was estimated by using the stable isotope ratio of CO<sub>2</sub>.

We conducted the continuous measurement for CO<sub>2</sub> concentration and stable isotope ratio of CO<sub>2</sub> using the mid-infrared absorption spectrometry which can obtain CO<sub>2</sub> concentration and its isotope ratio with high time resolution. The water vapor and stable isotope ratios of water vapor ( $\delta\text{D}$  and  $\delta^{18}\text{O}\text{-H}_2\text{O}$ ) were measured to show the relationship between H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> due to the isotopic exchange reaction. CO and NO<sub>x</sub> concentrations were obtained as a tracer of anthropogenic emission. The measurement was conducted for two weeks in summer and winter. The seasonal variation of CO<sub>2</sub> source was shown according to the comparison of CO<sub>2</sub> concentration and stable isotope ratio. Especially, we focused on the contribution of biogenic process to CO<sub>2</sub> concentration variation in the urban area.

CO<sub>2</sub> concentration and stable isotope ratio of CO<sub>2</sub> in the summer showed the diurnal variation. On the other hand, those in the winter had no diurnal variation. CO<sub>2</sub> concentration variation in the winter was correlated with CO concentration variation. These results suppose that CO<sub>2</sub> concentration variation in the winter was mainly dominated by the anthropogenic emission and that in the summer was related with biogenic process as well as anthropogenic emission. We will discuss the relationship between stable isotope ratio and meteorological condition or water vapor isotope ratio to identify the detail of CO<sub>2</sub> source.

キーワード: CO<sub>2</sub>, 都市域, CO<sub>2</sub> 循環, 中赤外レーザー分光法

Keywords: CO<sub>2</sub> stable isotope ratio, Urban area, CO<sub>2</sub> cycle, mid-infrared laser absorption spectrometry



## 北西太平洋上の大気中ラドン濃度の時空間変動 Temporal and spatial variations of Radon-222 in the western North Pacific

坪井 一寛<sup>1\*</sup>; 松枝 秀和<sup>1</sup>; 澤 庸介<sup>1</sup>; 丹羽 洋介<sup>1</sup>; 村山 昌平<sup>2</sup>  
TSUBOI, Kazuhiro<sup>1\*</sup>; MATSUEDA, Hidekazu<sup>1</sup>; SAWA, Yousuke<sup>1</sup>; NIWA, Yosuke<sup>1</sup>; MURAYAMA, Shohei<sup>2</sup>

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

<sup>1</sup>Meteorological Research Institute, <sup>2</sup>National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

A new compact radon measuring system has been developed for high-resolution observation of low-level radon-222 (Rn) for the remote sites, in collaboration with the MRI and AIST. The Rn measuring system was installed at 4 stations of Minamitorishima (MNM), Yonagunijima (YON), Chichijima (CCJ) and Ryori (RYO) operated by Japan Meteorological Agency (JMA) since 2007. The Rn measurements clearly show that distinct seasonal variations as well as frequent episodic events with Rn enhancement peaks on a synoptic scale are successfully captured at all 4 stations. Although the seasonal cycles depended on the stations, significant correlations between the Rn and other trace gases were found for the most of the synoptic-scale events, indicating a large impact of widespread pollutions from the East-Asian countries on the regional air quality over the western North Pacific.

キーワード: ラドン

Keywords: Radon