

体積積分法にもとづく煤粒子の高精度な光学計算手法の開発
Volume Integral Equation Method Optimized for Black Carbon-Containing Aerosol Particles

茂木 信宏^{1*}
NOBUHIRO, Moteki^{1*}

¹ 東京大学大学院理学系研究科

¹Department of Earth and Planetary Science, The University of Tokyo

We propose a robust scheme of volume integral equation method (VIEM) for light scattering and absorption by black carbon-containing aerosol particles: the fractal-like aggregates of absorbing black carbon (BC) spherules that may be mixed with non-absorbing (or weakly absorbing) compounds. Conventionally, a particle volume has been uniformly approximated as a collection of small volume elements (dipoles) on a cubic lattice (CL). In the proposed scheme, each BC spherule is considered as a spherical dipole with original size, while remaining particle volume occupied by non-absorbing compounds is approximated by a collection of dipoles on a CL. We call this as Spherule-Retained-Cubic-Lattice (SRCL) scheme. For several model BC-containing particles, positive absorption bias of ~30% persistent in the CL scheme is successfully eliminated in SRCL scheme. The interaction matrix (i.e., discretized volume integral operator) associated with the SRCL scheme has less simple structure compared with that for CL scheme. We propose some key strategies for mitigating memory and computational costs in solving the matrix equation in the SRCL scheme.

キーワード: 大気放射, 光散乱理論, エアロゾル, ブラックカーボン

Keywords: Atmospheric Radiation, Light Scattering Theory, Aerosol, Black Carbon

水中に含まれるブラックカーボン粒子の測定法の確立と東京地上観測 Improved Technique to Measure the Size Distribution of Black Carbon Particles Suspended in Rainwater and Snow Samples

森 樹大^{1*}; 大畑 祥¹; 茂木 信宏¹; 近藤 豊¹

MORI, Tatsuhiko^{1*}; OHATA, Sho¹; MOTTEKI, Nobuhiro¹; KONDO, Yutaka¹

¹ 東京大学大学院理学系研究科

¹ Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo

黒色炭素粒子（以下、ブラックカーボン (BC)）は太陽光を効率よく吸収するため、雪氷面に BC が沈着すると雪氷面アルベドを低下させ、気候に強く影響を与える。降水・降雪中に含まれる BC の濃度や粒径分布の測定はこのような気候影響を定量的に理解するために非常に有用である。さらに、BC の空間分布の支配要因の一つである湿性除去過程を定量的に理解するためにも非常に有用である。従来、水中に含まれる BC の濃度や粒径分布は、超音波式ネブライザー (USN) とレーザー誘起白熱法を用いた装置 (SP2) を組み合わせたシステムによって測定された¹⁾。しかしながら、USN の粒子抽出効率の粒径依存性が大きい²⁾ ことから、水中に含まれる BC の粒径分布の測定に大きな不確かさが生じていた。さらに、積雪中にミクロンサイズの BC が含まれていることが報告されている³⁾ が、我々の SP2 では検出限界のため、ミクロンサイズの BC を定量できない。そこで、本研究では粒子抽出効率の粒径依存性が小さいネブライザーと BC 検出可能粒径範囲を拡張した SP2 (WR-SP2) を組み合わせた新たな測定システムを確立した。そのシステムを用いて、今年の夏季に、東京で大気中と降水中の BC 濃度と粒径分布の同時観測を行なった。

我々は、以下の 2 点の改良を行なった。

1) USN の代わりに同軸型ネブライザー (Marin-5) を使用した。数濃度を実験的に求めたポリスチレンラテックス粒子懸濁液 (PSL) を用い、Marin-5 の粒子化効率を決定した。200 ~ 2000 nm の範囲では 50 ± 10 % であり、抽出効率の粒径依存性が小さく、安定して高い効率で粒子を抽出できることを示した。

2) SP2 には白熱光と散乱光を検出するための検出器がそれぞれ 2 ずつ有するが、1 つの散乱光検出器を白熱光検出器に変更し、さらにその感度を下げることで BC の検出可能粒径範囲を約 4 μm 程度まで拡張した。詳細な改造点や校正については当日、発表する。

新しく導入した Marin-5 と WR-SP2 を組み合わせた測定システムを用いて、東京で地上観測を行なった。10 回の全降水イベントにおいて、大気中と降水中の BC 濃度の間に良い相関 ($r^2 = 0.59$) が見られ、降水に含まれる BC 濃度は境界層内の BC 濃度に支配されることを示唆した。また、降水中の BC の粒径分布は大気中の BC の粒径分布よりも大きく、粒径が大きな BC ほど除去されやすいことを示唆した。

参考文献

1) Mori, T., Kondo, Y., Ohata, S., Moteki, N., Matsui, H., Oshima, N., and Iwasaki, A. (2014). Wet deposition of black carbon at a remote site in the East China Sea. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 119, doi:10.1002/2014JD022103.

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.

3) Schwarz, J., R. Gao, A. Perrig, J. Spackman, and D. Fahey. (2013). Black carbon aerosol size in snow. *Nature Sci. Rep.*, 3:1356, doi:10.1038/srep01356.

キーワード: ブラックカーボン, 測定手法, 湿性沈着

Keywords: Black Carbon, Measurement, Wet deposition

東京におけるブラックカーボン含有粒子の吸湿特性と湿性除去の測定 Measurements of the hygroscopicity and wet removal of black-carbon-containing particles in Tokyo

大畑 祥^{1*}; 茂木 信宏¹; 森 樹大¹; 小池 真¹; 高見 昭憲²; 近藤 豊¹
OHATA, Sho^{1*}; NOBUHIRO, Moteki¹; MORI, Tatsuhiko¹; KOIKE, Makoto¹; TAKAMI, Akinori²;
KONDO, Yutaka¹

¹ 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻, ² 国立環境研究所 地域環境研究センター

¹Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo, ²Center for Regional Environmental Research, National Institute for Environmental Studies

大都市域は、人為起源ブラックカーボン (BC) の大きな排出源である。都市域で放出された BC はローカルな大気質に影響を及ぼすだけでなく、長距離輸送されることにより地域的・全球的規模で気候に影響を及ぼし得る。BC の雲・降水過程による大気からの除去効率は、各 BC 粒子の微物理量 (粒径・非 BC 成分による被覆量とその吸湿特性) に強く依存すると考えられるため、都市域でこれらの微物理量を詳細に測定することは重要である。また、BC は化学的に安定な固体粒子であり、他の多くのエアロゾルとは異なり、雲・降水過程の途中で粒子生成や雲水への溶解が起こらない。そのため、雨水に含まれる BC の数粒径分布を測定することにより、湿性除去を受けた BC の粒径の情報を得ることができる。本研究では東京において、大気中の BC の微物理量と、雲・降水過程を経て雨水に取り込まれた BC の粒径分布を測定・比較することにより、どのような BC が湿性除去を受けたか定量的に明らかにすることを目的とした大気・降水同時観測を行った。観測場所は東京大学本郷キャンパス、観測期間は 2014 年 7 月 28 日から 8 月 15 日である。大気中の BC 含有粒子の吸湿特性の測定と、降水イベント時の雨水中の BC の数粒径分布の測定には、BC 分析装置 SP2 に独自の改造を加えた新しい測定システムをそれぞれ用いた。

BC 被覆成分を含めた粒子全体の乾燥粒径が約 200nm の BC 含有粒子の内、BC 含有量の小さい粒子ほど吸湿特性が高く、観測期間を通じて吸湿特性の低い (相対湿度 85% における吸湿成長率 GF が 1.2 未満) 粒子の占める割合が 70% 以上であった。また、観測期間中の降水イベントにおける雨水中の BC の数粒径分布は、降水開始前 1 時間の地表付近の大気中の BC の数粒径分布より平均的に大きく、BC 粒径の大きな粒子ほど効率良く湿性除去を受けたと推定された。この湿性除去効率の BC 粒径依存性は、降水開始前の大気中の BC の微物理量の測定値から、粒子が大気中で経験した最大過飽和度の中央値が 0.1% 程度であったと仮定することにより説明可能であることが分かった。これらの観測データにより、東京近傍の粒径の小さな BC (臨界過飽和度の高いエアロゾル) の多くが降水イベント時に除去を受けずに鉛直輸送されたことが示唆された。

キーワード: ブラックカーボン, 吸湿特性, 湿性除去
Keywords: black carbon, hygroscopicity, wet removal

給油時蒸発ガスの排出特性とオゾン生成能 Evaluation of Refueling emissions and its OFP

山田 裕之^{1*}; 猪俣 敏²; 谷本 浩志²
HIROYUKI, Yamada^{1*}; INOMATA, Satoshi²; TANIMOTO, Hiroshi²

¹交通安全環境研究所, ²国立環境研究所

¹National Traffic Safety and Environment Laboratory, ²National Institute for Environmental Study

ガソリン車に給油する際に排出される給油時蒸発ガスは、国内全体の VOC 排出インベントリにおいても、大きな割合を占めていると考えられている一方で、その排出量の詳細、排出実態については不明な点が多い。そこで本研究では sealed housing evaporative determination (SHED) 内部で実際に車両への給油を行い、その際に排出される VOC を測定することにより、排出実態と特性を評価する。測定は total hydrocarbon (THC) に加えて proton transfer reaction plus switchable reagent ion mass spectrometry (PTR+SRI-MS) を用いた成分分析も行い、得られた結果から給油時蒸発ガスのオゾン生成能を見積もる。測定は給油器、車両双方ともに対策が行われていない場合、車両側に VOC 低減対策を行った場合、給油器側に低減対策を行った場合の 3 条件で実施した。

キーワード: 給油時蒸発ガス, VOC, オゾン生成能, PTR-MS

Keywords: Refueling emissions, VOC, Ozone formation potential, PTR-MS

混合状態解像モデルを用いたブラックカーボンとその放射強制力の不確定性の評価 Evaluation of black carbon radiative effect using a mixing state resolved three-dimensional model

松井 仁志^{1*}
MATSUI, Hitoshi^{1*}

¹ 海洋研究開発機構
¹ JAMSTEC

私のこれまでの研究では、ブラックカーボン (BC) の排出、微物理過程による変質、変質過程に伴う光吸収量と雲粒活性度の増大、雲内での活性化、降水による除去、といった大気中で BC 粒子が経験する一連のプロセスを素過程に基づいて計算できる BC 混合状態解像モデルを開発してきた。本研究では、この BC 混合状態解像モデルを用いて、春季東アジア領域 (2009 年 3~4 月) の BC 濃度とその光学特性・放射強制力を推定し、排出量の不確定性に対するこれらのパラメータの不確定性を評価した。

本研究では排出量の粒径分布・混合状態の不確定性に着目した。化石燃料の燃焼とバイオ燃料の燃焼・バイオマスバーニングのそれぞれについて、観測結果に基づくパラメータ (粒径分布について中心直径と標準偏差、混合状態について外部混合 BC の比率と内部混合 BC が含む散乱性成分量) とその不確定性幅を設定し、合計 15 個の計算を行った。これらの粒径分布・混合状態の不確定性に対する、鉛直積算の BC 濃度、鉛直積算の光吸収量、BC の放射強制力の変動幅 (ベース計算の値で規格化した値 (%)) を見積もった。

BC の光学・放射パラメータの変動幅は、39~59% と見積もられ、非常に大きい。これは、春季東アジア域において BC の放射強制力が地上で $-12.6 \sim -6.5 \text{ W m}^{-2}$ 、大気上端で $4.3 \sim 6.6 \text{ W m}^{-2}$ (計算期間の正午の平均値) の範囲で変化することに対応しており、排出量の粒径分布・混合状態の扱いの重要性を示している。一方、BC 濃度の変動幅は小さく (17%)、光学・放射パラメータの変動幅との違いが顕著である。すなわち、排出量の粒径分布・混合状態の変化に対して、BC 濃度の感度は相対的に小さく、光学・放射パラメータの感度は相対的に大きい。この BC 濃度と光学・放射パラメータの感度の違いの要因を解析した結果、凝集過程とレンズ効果 (BC の混合状態の変化に伴う光吸収量の増大効果) が大きな役割を果たしていることがわかった。

これらの結果は、BC の放射強制力の推定において、排出源におけるエアロゾルの粒径分布と混合状態の不確定性を減らすこと、また、モデルにおいてレンズ効果を十分に表現することの重要性を示している。これまでの多くのエアロゾルモデルでは、BC の混合状態の変化とそれに伴う光吸収量の増大を十分には扱っておらず、本研究の結果はその部分の改善の必要性を示している。

キーワード: エアロゾル, ブラックカーボン, 混合状態, 混合状態解像モデル, 光吸収増大効果, 放射強制力

Keywords: aerosol, black carbon, mixing state, mixing state resolved three-dimensional model, absorption enhancement, radiative forcing

海洋へ供給される水溶性鉄の燃焼起源エアロゾル大気化学過程 Atmospheric Processing of Combustion Aerosols as a Source of Soluble Iron to the Open Ocean

伊藤 彰記^{1*}
ITO, Akinori^{1*}

¹ 海洋研究開発機構

¹ Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

エアロゾルにより供給される水溶性鉄は海洋の植物プランクトンの成長にとって必要な栄養素となる。そのため、エアロゾル粒子中の水溶性鉄濃度の見積りに関わる不確かさは数値モデルによる大気中二酸化炭素濃度予測に多大な不確かさを与える。従来、生物・地球化学過程として海洋の鉄循環を含む数値モデルでは、土壌起源のエアロゾル粒子中に一定の割合で水溶性鉄が存在すると仮定されている。近年では、水溶性鉄の供給源として燃焼起源エアロゾル粒子に関心が集まりつつある。本研究の全球エアロゾル化学輸送モデルでは、燃焼起源エアロゾル中の比較的不溶性鉄が無機および有機の酸性物質と化学反応し、溶出する過程を動的に表現している。数値予測実験結果から、南半球では燃焼起源エアロゾルが水溶性鉄の供給源として重要になることを示唆した。燃焼起源エアロゾル中の鉄溶出速度を半分にした感度実験結果から、発生源付近で形成される第一次水溶性鉄濃度の不確かさに比べて、大気化学過程で生成する第二次水溶性鉄濃度の不確かさが小さいことが示された。水溶性鉄濃度の見積りに関わる不確かさを減らすためには、発生源付近と海洋上での水溶性鉄濃度をより正確に算出する必要がある。

キーワード: 地球環境変化, 大気由来の鉄沈着, 水溶性鉄, 植生燃焼

Keywords: Global environmental change, Atmospheric deposition, Soluble iron, Biomass burning

Adjoint of the coupled Eulerian-Lagrangian transport model Adjoint of the coupled Eulerian-Lagrangian transport model

BELIKOV, Dmitry^{1*}; MAKSYUTOV, Shamil²; YAREMCHUK, Alexey⁴; GANSHIN, Alexander⁵; ZHURAVLEV, Ruslan⁵; AOKI, Shuji⁶
BELIKOV, Dmitry^{1*}; MAKSYUTOV, Shamil²; YAREMCHUK, Alexey⁴; GANSHIN, Alexander⁵; ZHURAVLEV, Ruslan⁵; AOKI, Shuji⁶

¹National Institute of Polar Research, Tokyo, ²National Institute for Environmental Studies, Tsukuba, ³Tomsk State University, Tomsk, Russia, ⁴N.N. Andreev Acoustic Institute, Moscow, Russia, ⁵Central Aerological Observatory, Dolgoprudny, Russia, ⁶Center for Atmospheric and Oceanic Studies, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai
¹National Institute of Polar Research, Tokyo, ²National Institute for Environmental Studies, Tsukuba, ³Tomsk State University, Tomsk, Russia, ⁴N.N. Andreev Acoustic Institute, Moscow, Russia, ⁵Central Aerological Observatory, Dolgoprudny, Russia, ⁶Center for Atmospheric and Oceanic Studies, Graduate School of Science, Tohoku University, Sendai

We present the development of an inverse modeling system employing an adjoint of the global coupled transport model consisting of the National Institute for Environmental Studies (NIES) Eulerian transport model (TM) and the Lagrangian plume diffusion model (LPDM) FLEXPART. NIES TM is a three-dimensional atmospheric transport model, which solves the continuity equation for a number of atmospheric tracers on a grid spanning the entire globe. The Lagrangian component of the forward and adjoint models uses precalculated responses of the observed concentration to the surface fluxes and 3-D concentrations field simulated with the FLEXPART model. Construction of the adjoint of the Lagrangian part is less complicated, as LPDMs calculate the sensitivity of measurements to the surrounding emissions field by tracking a large number of particles backwards in time. Developing of the adjoint to Eulerian part required significant manual code modification owing to the structure and complexity of the NIES model.

The overall advantages of our method are follows:

1. No code modification of Lagrangian model is required, making it applicable to combination of global NIES TM and any Lagrangian model;
2. Once run, the Lagrangian output can be applied to any chemically neutral gas;
3. High-resolution results can be obtained over limited regions close to the monitoring sites (using the LPDM part), and at coarse resolution for the rest of the globe (using the Eulerian part), minimizing aggregation errors and computation cost.

The results are verified using a series of test experiments. These tests demonstrate the high accuracy of the NIES-FLEXPART adjoint when compared with direct forward sensitivity calculations. Adjoint of coupled NIES-FLEXPART model therefore combines the flux conservation and stability of an Eulerian finite difference of adjoint formulation with the flexibility, accuracy and high-resolution of a Lagrangian backward trajectory formulation.

The accuracy of the adjoint model is extensively verified by comparing adjoint to finite difference sensitivities. We show acceptable tolerance of agreement obtained. The potential for inverse modeling using the adjoint of NIES-FLEXPART coupled model is assessed in a data assimilation framework using simulated observations, demonstrating the feasibility of exploiting CO₂ measurements for optimizing CO₂ emission inventories.

キーワード: carbon cycle, atmospheric transport, adjoint model, inverse modeling
Keywords: carbon cycle, atmospheric transport, adjoint model, inverse modeling

対流圏オゾンのソース-レセプター関係の推定：モデル水平解像度の重要性 Estimating source-receptor relationships of tropospheric ozone: On the importance of model horizontal resolution

関谷 高志^{1*}; 須藤 健悟¹
SEKIYA, Takashi^{1*}; SUDO, Kengo¹

¹ 名古屋大学 大学院環境学研究科

¹Graduated School of Environmental Studies, Nagoya University

地表付近のオゾン (O_3) は、人体の健康、穀物を含む植物の生育に悪影響を及ぼす物質である。ある領域における大気質は、その領域自身から排出される汚染物質だけではなく、他の領域からの大陸間規模・半球規模の長距離輸送にも影響されていると考えられている。大気汚染物質の半球規模輸送に関するタスクフォース (TF HTAP) では、21 の化学輸送モデルを用いたソース-レセプター関係 (i.e., ソース領域のエミッション変化に伴う、レセプター領域における汚染物質の変化) のモデル間相互比較が行われたが、これらの化学輸送モデルの典型的な水平解像度は約 300 km であった。粗い水平解像度のモデルはオゾンの化学生成を過大に予測することが知られている (e.g., Wild and Prather, 2006)。しかし、モデル水平解像度がソース-レセプター関係の推定にどのような影響を及ぼすかは明らかになっていない。そこで、本研究では、中解像度 (T42; $2.8^\circ \times 2.8^\circ$)、高解像度 (T106; $1.1^\circ \times 1.1^\circ$) の全球化学輸送モデル CHASER (Sudo et al., 2002) を用いて、オゾンのソース-レセプター関係の推定を行った。CHASER モデルは、地球システムモデル MIROC-ESM-CHEM の大気化学コンポーネントとして開発されており、成層圏・対流圏化学、エアロゾルの同時シミュレーションが可能となっている。本モデルを用いて、2010 年の再現実験、東アジア域の排出量を 20% 減少させた感度実験を行い、ソース-レセプター関係を推定した。その結果、東アジア域の排出削減に伴い東アジア域の春季地表 O_3 濃度が、中解像度モデル、高解像度モデルで、それぞれ 0.94 ppbv、0.75 ppbv 減少すると推定された。また、中解像度モデル、高解像度モデルにおける北アメリカ域の春季地表 O_3 濃度の減少量は、それぞれ 0.27 ppbv、0.24 ppbv であった。本研究の結果は、高解像度モデルは、中解像度モデルと比べ、東アジア排出削減に対する春季地表 O_3 濃度減少量を、東アジア域自身だけでなく、北アメリカ域についても小さく推定することを示した。

Reference

Wild and Prather (2006), *J. Geophys. Res.*, 111, D11305, doi:10.1029/2005JD006605.
Sudo et al. (2002), *J. Geophys. Res.*, 107, 10.1029/2001JD001113.

キーワード: 対流圏オゾン, 化学輸送モデル, ソース・レセプター関係, 大陸間輸送

Keywords: tropospheric ozone, chemical transport model, source-receptor relationship, intercontinental transport

ブラックカーボンの変質過程が全球規模のその空間分布と放射効果に及ぼす影響 Impacts of black carbon aging on its spatial distribution and radiative effect in the global scale

大島 長^{1*}; 田中 泰宙²; 神代 剛¹; 川合 秀明¹; 出牛 真¹; 小池 真³; 茂木 信宏³; 近藤 豊³
OSHIMA, Naga^{1*}; TANAKA, Taichu²; KOSHIRO, Tsuyoshi¹; KAWAI, Hideaki¹; DEUSHI, Makoto¹;
KOIKE, Makoto³; NOBUHIRO, Moteki³; KONDO, Yutaka³

¹ 気象研究所, ² 気象庁・地球環境・海洋部, ³ 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻

¹Meteorological Research Institute, ²Global Environment and Marine Department, Japan Meteorological Agency, ³Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo

大気中の多くのエアロゾル成分が太陽放射を散乱するのに対し、ブラックカーボンは太陽放射を効率的に吸収し、大気を加熱する。このためブラックカーボンが気候システムに果たす役割は非常に重要であると認識されている。ブラックカーボンは、疎水性粒子として大気中に排出されるが、他の水溶性エアロゾル成分と内部混合することで、親水性粒子へと変換される(変質過程、aging)。水溶性成分と内部混合したブラックカーボンは、太陽放射の光吸収率が增大すると同時に、雲凝結核特性を持つことで、降水により大気中から除去される。このためブラックカーボンの変質過程は、その大気中の寿命や空間分布および放射効果を決定する。しかしながら、多くの全球モデルでは、変質過程を非常に簡易的な時定数(24時間などの一定値)を用いて表現しているため、従来のブラックカーボンの空間分布や放射強制力の推定には大きな不確定性が含まれていた。このため、これらの推定精度を向上させるためには、一定値の時定数を仮定した表現ではなく、簡易的だが本質を損なわないパラメタリゼーションの必要性が指摘されていた。

このような背景に基づき、Oshima and Koike (2013)では、物理化学法則に基づきブラックカーボンの変質過程を表現する新たなパラメタリゼーションを開発した。このパラメタリゼーションでは、被覆成分の生成速度を疎水性ブラックカーボンの総量で規格化することで、ブラックカーボンの疎水性から親水性への変換速度を表現しており、汚染大気から清浄大気までのあらゆる条件下において使用することが可能である。本研究では、このパラメタリゼーションを気象研究所の地球システムモデル(Yukimoto et al., 2012)を構成する全球エアロゾルモデルMASINGAR-mk2に導入することで、大気環境に応じたブラックカーボンの疎水性から親水性への変換を表現できるモデルへと発展させた(従来は1.2日の時定数を仮定)。

新たなパラメタリゼーションを導入したモデルを用いて、2008-2009年の期間について、計算を実施した。その結果、ブラックカーボンが疎水性から親水性へと変換される時間スケールは、東アジア域などの発生源域では1日程度であるのに対し、北極域では1週間程度と、地域によって大きく変化することが明らかとなった(ともに地表面における年平均値)。また一定値の時定数(1.2日)を仮定した従来のモデル計算結果と本計算結果を比較したところ、東アジア域などの発生源域では両計算によるブラックカーボンの質量濃度の差は小さく、両計算とも観測をよく再現した。一方、北極域などの遠方域においては、両計算によるブラックカーボンの質量濃度の差は大きく、また従来のモデルでは過小評価したブラックカーボン濃度が本計算では増大し、観測の再現性が向上した。

大気上端における全球平均のブラックカーボンの直接放射強制力を推定したところ、本計算では約 0.3 W m^{-2} (従来は約 0.2 W m^{-2})と推定された。これらの結果はパラメタリゼーションを通じて、微物理スケールのブラックカーボンの変質過程が、全球スケールの空間分布や放射強制力に大きな影響を及ぼしていることを示している。しかしながら、これらの計算では、被覆によるブラックカーボンの光吸収の増大効果を扱っておらず、直接効果を過小評価する傾向がある。本研究発表では、光吸収の増大効果を考慮した結果についても、あわせて報告したい。

参考文献

Oshima, N., and M. Koike (2013), *Geosci. Model Dev.*, 6, 263-282, doi:10.5194/gmd-6-263-2013.

Yukimoto, S., et al. (2012), *J. Meteor. Soc. Japan*, 90A, 23-64, doi:10.2151/jmsj.2012-A02.

キーワード: エアロゾル, ブラックカーボン, 全球エアロゾルモデル, 変質過程, 物質輸送, 放射効果

Keywords: Aerosol, Black carbon, Global aerosol model, Aging process, Transport, Radiative effects

2000-2013年における対流圏大気成分の全球分布と年々変動：化学・エアロゾル気候モデルによる計算
Interannual variabilities in tropospheric constituents during 2000-2013 simulated in a chemistry-aerosol coupled climate

須藤 健悟^{1*}; 伊藤 昭彦³
SUDO, Kengo^{1*}; ITO, Akihiko³

¹ 名古屋大学大学院環境学研究科, ² 海洋研究開発機構, ³ 国立環境研究所

¹Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, ²Japan Marine-Earth Science and Technology, ³National Institute of Environmental Studies

対流圏の大気成分 (O_3 , CH_4 , NO_y , CO , $VOCs$, NH_x , SO_x , BC/OC , etc) は人為・自然起源のエミッションソースだけでなく、輸送場・気温・水蒸気・雲など気象場変数の影響を強く受けながら変動している。本研究では、化学エアロゾル気候モデルによる2000-2013年の再現計算にみられる対流圏大気各成分の年々変動成分を考察した。用いたモデルは大気化学モデル CHASER とエアロゾルモデル SPRINTARS の結合モデルであり、地球システムモデル (MIROC-ESM) としても開発が進められている。大気化学計算では、成層圏・対流圏における大気化学反応過程や、硫酸塩・硝酸塩エアロゾルや二次有機炭素エアロゾル (SOA) の生成を含む。モデル中の気象場 (u, v, T) に対しては NCEP-FNL データを用いたナッジング (緩和) を適用した。人為起源およびバイオマス燃焼起源のエミッションについては、それぞれ EDGAR-HTAP2 および MACC 再解析インヴェントリを用い、陸域植生起源の $VOCs$ (BVOCs) については、陸域生態系・微量ガス交換モデル VISIT (Ito, 2008) による計算結果 (2000-2012 年対象) を入力とした。シミュレーション結果について、とくに年々変動成分・アノマリに着目した評価を行ったところ、地表～下層でのオゾンの年々変動は CO の変動と強い正の相関を示し、これらの成分の経年・年々変動が主にバイオマス燃焼起源のエミッションの変動 (とくにシベリア域エミッションの経年変動) により駆動されていることが示された。その一方で、対流圏中層～上層のオゾンの変動は、成層圏からの O_3 輸送量や雷による NO_x 生成量の年々変動に大きく支配されていることが推定された。さらに、対流圏の酸化能力 (OH ラジカル量) は、近年の気候変動に伴う水蒸気量の増加や、 O_3 、 CO 、 NO_x の変動を受け、近年増加傾向にあることが示唆された。

キーワード: 対流圏オゾン, エアロゾル, $PM_{2.5}$, メタン, 大気酸化能, 化学気候モデル

Keywords: tropospheric ozone, aerosol, $PM_{2.5}$, methane, oxidation capacity, chemistry climate model

日本縁辺海域における全硝酸沈着量の数値解析 Numerical Analysis of total nitrate deposition over marginal seas of Japan

板橋 秀一^{1*}; 速水 洋¹; 鶴野 伊津志²; 植松 光夫³
ITAHASHI, Syuichi^{1*}; HAYAMI, Hiroshi¹; UNO, Itsushi²; UEMATSU, Mitsuo³

¹ 電力中央研究所 環境科学研究所, ² 九州大学 応用力学研究所, ³ 東京大学 大気海洋研究所
¹Environmental Science Research Laboratory, Central Research Institute of Electric Power Industry, ²Research Institute of Applied Mechanics, Kyushu University, ³Atmosphere and Ocean Research Institute, The University of Tokyo

経済発展の目覚ましい中国では、人為起源の窒素酸化物 (NO_x) の排出量が 2000 年から 2010 年で 2 倍以上増加している。NO_x から生成する粒子態およびガス態の硝酸 (以下、合わせて全硝酸) は、長距離輸送される過程において海洋へと沈着し、海洋生態系にも大きな影響を与えることが指摘されている。本研究では、大気汚染物質の動態を詳細に記述できる領域化学輸送モデルを用いて、日本縁辺海域における大気から海洋への全硝酸沈着量を解析した。解析期間として、2000 年代はじめの 2002-2004 年の 3 年間を対象とした。東アジア酸性雨モニタリングネットワークによる地上観測データの大气中濃度や湿性沈着量と比較して、化学輸送モデルは良好な再現性を有していた。東シナ海においては、3 年間平均の全硝酸沈着量は 252 Gg-N/year であった。沈着過程別には、乾性沈着が約 6 割、湿性沈着が約 4 割を占めていた。また、微小粒子硝酸塩が 22%、粗大粒子硝酸塩が 50%、ガス態硝酸が 28% の内訳であった。中国の人為起源 NO_x 排出量は 5377 Gg-N/year であり、東シナ海には全硝酸としてこのうち 4.7% が沈着していることに相当していた。さらには、中国の陸上での全硝酸沈着量が 2039 Gg-N/year であることまで勘案すれば、東シナ海における全硝酸沈着量は中国の人為起源 NO_x 排出量の 7.5% に相当していたこととなる。本発表では、日本海や黄海、および外洋の太平洋における全硝酸沈着量の数値解析結果、さらにそれらの中国の排出量との対応について発表を行う予定である。

キーワード: 日本縁辺海域, 粒子態硝酸, ガス態硝酸, 沈着量, 化学輸送モデル

Keywords: marginal seas of Japan, aerosol nitrate, gas-phase nitrate, deposition amount, chemical transport model

シベリア森林火災が日本のPM2.5汚染に及ぼす影響 Contribution of Siberian forest fires to PM2.5 pollution in Japan

池田 恒平^{1*}; 谷本 浩志¹

IKEDA, Kohei^{1*}; TANIMOTO, Hiroshi¹

¹ 国立環境研究所

¹National Institute for Environmental Studies

シベリア森林火災は微量気体やエアロゾルの重要な発生源であり、長距離輸送によって風下域の大気質に影響を及ぼす。2001年からPM2.5質量濃度の測定が行われている北海道利尻島は、日本の中でもPM2.5濃度が低い地域に位置しているが、特に春季に日平均濃度の環境基準(35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)超過が観測される年がある。シベリアで大規模な森林火災が発生した2003年5月には、PM2.5濃度が最大108 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に達するなど、高濃度イベントが複数回観測され、一酸化炭素の濃度上昇も同時に起こっていた。日本の平均的なPM2.5濃度は大陸からの越境輸送の寄与によって、一般に西側ほど濃度が高く、北東へ向かうに従い下がる傾向がある。ところが、2003年5月の月平均濃度は逆の傾向となっており、宮城県籠岳や隠岐よりも利尻のほうが高く、MODISによるエアロゾル光学的厚さ(AOD)でも同じ傾向が確認された。

領域化学輸送モデルWRFv3.3.1/CMAQv4.7.1によるシミュレーションは、PM2.5濃度を過小評価する傾向があるものの、イベントの濃度上昇のタイミングや時間変動を概ね再現することができていた。モデルの結果によると、高濃度PM2.5気塊は大規模な森林火災の発生していたバイカル湖の東側から中国東北部、ロシア沿海地方を通り、北海道に到達していた。また、衛星観測データAIRSによるCOカラム濃度やMODISによるAODも同様に、汚染気塊がシベリアから北日本に輸送される様子が確認された。北緯40度以北のバイオマス燃焼のエミッション(GFEDv3.1)をゼロにした感度実験を行い、標準実験との濃度差からシベリア森林火災の寄与を見積もった。2003年5月の月平均濃度に対する寄与は、利尻で64%、籠岳と隠岐の双方で45%と算出され、北日本だけでなく太平洋側や西日本の大気環境への影響も示唆された。シベリア森林火災は年々変動が大きく、日本への影響がほとんど見られない年も多いが、大規模な火災があった年には、北日本において短期環境基準値を超えるほどの影響を及ぼすことが示唆された。

キーワード: PM2.5, エアロゾル, 森林火災, シベリア, 越境汚染

Keywords: PM2.5, aerosol, forest fires, Siberia, transboundary pollution

八方尾根におけるオゾンおよび CO、CO₂、CH₄ の観測と化学輸送モデルによる起源推定

Observations of O₃, CO, CO₂ and CH₄ concentrations at Happo and estimations of the source by chemical transport model

岡本 祥子^{1*}; 谷本 浩志¹; 奈良 英樹¹; 池田 恒平¹; 山地 一代²

OKAMOTO, Sachiko^{1*}; TANIMOTO, Hiroshi¹; NARA, Hideki¹; IKEDA, Kohei¹; YAMAJI, Kazuyo²

¹ 国立環境研究所, ² 神戸大学

¹National Institute for Environmental Studies, ²Kobe University

東アジア酸性雨モニタリングネットワーク EANET (Acid Deposition Monitoring Network in East Asia) のひとつである、長野県白馬村の国設八方尾根酸性雨測定所 (36.7°N, 137.8°E, 1840 m asl) では、1998 年の観測開始以降、春季に大きなオゾン (O₃) 濃度の長期増加傾向が確認されている (Tanimoto, 2009)。その原因として、急激な経済成長を遂げる中国からの越境汚染が考えられるが、モデル計算では中国の寄与でその半分を説明できるものの、残り半分は依然として説明できない状況にある (Tanimoto et al., 2009)。また、ソースレセプター解析からは、O₃ 濃度の高濃度イベントによって越境汚染と国内汚染の寄与率が異なる可能性が示唆されている (Wild et al., 2004)。これらの問題の解明のためにはさらなる観測の事実が必要であるため、2013 年 7 月から国設八方尾根酸性雨測定所において O₃、CO、CO₂、CH₄ の連続観測を開始した。

過去の観測結果と比較すると、O₃ は 2007 年まで増加傾向が見られたが、その後増加率が減少し、現在は 1990 年代と同程度の濃度まで減少した。また、CO は 1990 年代に比べて低く、特に夏季には約 50 ppb 程度低い値を示した。2013 年 7 月から 2014 年 8 月までの期間において、全 44 回の O₃ 増加のイベントが確認できた。これらのイベントの起源を推定するため、それぞれのイベント毎に排出比 ($\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$ と $\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2$) を計算し、インベントリ (REAS; Kurokawa et al., 2013) から計算される値と比較をおこなった。夏季以外のほとんどのイベントで、 $\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$ の値は起源が東アジアであることを示したが、 $\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2$ の値は日本や韓国起源であることを示し、二つの排出比が示す起源が必ずしも一致するわけではなかったため、この手法だけでの起源推定は難しいことがわかった。

そこで、我々は領域化学輸送モデル CMAQ v4.7.1 を用いた起源の推定をおこなった。ここでは気象場の計算には領域気象モデル WRF v3.3.1 を用い、水平解像度は 80 km、鉛直方向は 37 層である。モデルでは、CO の変動はよく再現されていた。一方、O₃ の値は夏季に観測よりも高い値を示したものの、増加イベントについてはよく再現されていた。発表では、モデルによる O₃ 増加イベント時の起源推定について紹介する。

キーワード: オゾン, 一酸化炭素, メタン, 二酸化炭素

Keywords: ozone, carbon monoxide, methane, carbon dioxide

シベリアにおける航空機とタワーネットワークを用いたメタン濃度の長期変動解析 Long-term variations of atmospheric methane concentration over Siberia derived from aircraft and tower measurements

笹川 基樹^{1*}; 町田 敏暢¹; 伊藤 昭彦¹; 津田 憲次²; Arshinov Mikhail³; Davydov Denis³;
Fofonov Alexandrov³; Krasnov Oleg³; Patra Prabir⁴; 石島 健太郎⁴
SASAKAWA, Motoki^{1*}; MACHIDA, Toshinobu¹; ITO, Akihiko¹; TSUDA, Noritsugu²; ARSHINOV, Mikhail³;
DAVYDOV, Denis³; FOFONOV, Alexandrov³; KRASNOV, Oleg³; PATRA, Prabir⁴; ISHIJIMA, Kentaro⁴

¹ 独立行政法人国立環境研究所, ² 一般財団法人地球・人間環境フォーラム, ³ ロシア科学アカデミー大気光学研究所, ⁴ 独立行政法人海洋研究開発機構

¹National Institute for Environmental Studies, ²Global Environmental Forum, ³V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics, Russian Academy of Sciences, ⁴Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

Methane measurements over Siberia are crucial for estimating global CH₄ emissions since Siberia is estimated to contain over 100 million ha of wetlands. We have been acquiring long-term records of atmospheric CH₄ concentration in Siberia at 3 sites (Surgut, Novosibirsk, Yakutsk) using aircraft since 1993 and at a tower network since 2004 (JR-STATION: Japan-Russia Siberian Tall Tower Inland Observation Network, Sasakawa *et al.*, 2010, 2012). Observed CH₄ concentrations at the tower sites in West Siberia showed much higher than those observed at coastal background sites operated by NOAA in northern high latitudinal zone. They also exhibited clear seasonal cycle with double maxima in winter and summer. However increasing trend observed in background sites did not appear in tower data due to high variability in concentration during summer and winter. On the other hand, aircraft data did not have clear seasonal cycle but showed obvious increasing trend. Global stagnation in rise of CH₄ concentration around 2000-2006 was observed in aircraft data over taiga sites (Novosibirsk, Yakutsk) but not clear over wetland site (Surgut). In Surgut, vertical difference of CH₄ concentration in recent years between 1 km and 5.5 km altitude data decreased less than 2/3 of that in early 1990's. This weakening vertical gradient appeared in other altitude data (0.5-4 km) as well. Simulation results with a chemistry-transport model (ACTM; Patra *et al.*, 2009) suggested that transport influence on this trend could be small. A regional emission tagged tracer simulation with the ACTM (Umezawa *et al.*, 2014) indicated that the CH₄ emissions from West Siberia and Europe could produce most extent of the vertical gradient. This finding thus suggested that the sum of dominant emissions decreased in these 20 years.

References

- Patra *et al.*, *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **87**(4), 635-663, 2009.
Sasakawa *et al.*, *Tellus*, **62B**, 403-416, 2010.
Sasakawa *et al.*, *Tellus*, **64B**, 17514, doi:10.3402/tellusb.v64i0.17514, 2012.
Umezawa *et al.*, *Tellus*, **66B**, 23837, 2014.

キーワード: シベリア, メタン, タワーネットワーク, 航空機観測

Keywords: Siberia, methane, tower network, aircraft observation

カナダ・チャーチルにおける大気中メタン濃度とその炭素・水素同位体比の変動 Variations of atmospheric methane concentration and its carbon and hydrogen isotopic ratios at Churchill, Canada

藤田 遼^{1*}; 森本 真司¹; 梅澤 拓²; Doug Worthy³; 青木 周司¹; 中澤 高清¹
FUJITA, Ryo^{1*}; MORIMOTO, Shinji¹; UMEZAWA, Taku²; DOUG, Worthy³; AOKI, Shuji¹;
NAKAZAWA, Takakiyo¹

¹ 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, ² 国立環境研究所, ³ カナダ環境省研究所
¹Center for Atmospheric and Oceanic Studies, Graduate School of Science, Tohoku University, ²National Institute for Environmental Studies, ³Environment Canada

二酸化炭素に次いで重要な温室効果気体であるメタン (CH_4) の変動原因を明らかにするためには、その放出源に関する情報を持つ炭素・水素同位体比 ($\delta^{13}\text{CH}_4$, $\delta\text{D-CH}_4$) の同時高精度観測が有効である。カナダ・チャーチル (58.44°N, 93.50°W) が位置するハドソン湾低地は、世界で二番目に広大な湿地帯であり (Glooschenko et al., 1994)、北半球高緯度域における CH_4 の主要な放出源の一つであると考えられているが、これまで系統的な $\delta^{13}\text{CH}_4$, $\delta\text{D-CH}_4$ 観測は行われていなかった。我々は、2007年4月からカナダ環境省研究所と共同で、カナダ・チャーチルにおける週に2度の系統的な大気採取を実施し、 CH_4 濃度、 $\delta^{13}\text{CH}_4$, $\delta\text{D-CH}_4$ の時系列観測を継続している。本研究では、これまでに得られた観測データを解析し、チャーチルにおける CH_4 濃度の変動原因を明らかにした。

チャーチルで観測された CH_4 濃度は、全球的な観測ネットワーク (例えば NOAA/ESRL/GMD) でも観測されているように、観測を開始した2007年以降は経年的な増加傾向を示した。北極域のバックグラウンド大気を観測しているスバル諸島・ニーオルスン (78.55°N, 11.56°E) と比較して、チャーチルの CH_4 濃度は年間を通じて常に高濃度であり、 $\delta^{13}\text{CH}_4$, $\delta\text{D-CH}_4$ は年間を通じて低い値を示した。 CH_4 濃度と $\delta^{13}\text{CH}_4$ は共に明瞭な季節変動を示し、極大値はそれぞれ1-2月と5月に、極小値が6-7月と10月に観測された。 $\delta\text{D-CH}_4$ は、不明瞭ながらも、初夏に最大となる季節変動を示した。それぞれの季節変動の位相は、ニーオルスンにおける季節変動よりも半月から1ヶ月ほど早く、夏期にチャーチル周辺の湿地から CH_4 が放出されていることが示唆された。年間を通じて短周期の不規則な高濃度 CH_4 が観測された。同時に観測された $\delta^{13}\text{CH}_4$, $\delta\text{D-CH}_4$ と合わせて解析を行なった結果、夏期には湿地起源、冬期には化石燃料起源の影響が大きいことが明らかとなった。

キーワード: メタン, 炭素・水素同位体比, ハドソン湾低地, 湿地

Keywords: methane, carbon and hydrogen isotopic ratios, Hudson Bay Lowland, wetlands

FTIRで観測されたつくばにおけるメタンの経年変化 Temporal variation of methane profile observed with FTIR at Tsukuba

村田 功^{1*}; 中島 英彰²; 森野 勇³
MURATA, Isao^{1*}; NAKAJIMA, Hideaki²; MORINO, Isamu³

¹ 東北大学大学院環境科学研究科, ² 内閣府 総合科学技術・イノベーション会議事務局, ³ 国立環境研究所
¹Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University, ²Council for Science, Technology and Innovation, Cabinet Office, Government of Japan, ³National Institute for Environmental Studies

東北大学と国立環境研究所では、国立環境研究所所有の高分解能フーリエ変換型赤外分光計 (FTIR) を用いて、つくばにおいて 1998 年 12 月よりオゾンをはじめとする大気微量成分の地上観測を行っている。

今回報告する CH₄ は CO₂ に次ぐ温室効果気体であるが、発生源である水田、家畜、化石燃料、湿地等のそれぞれからの寄与やその変動に関しては不明な点も多く、地表付近の濃度の増加率が年によって大きく変動する原因もよく分かっていない。地表付近の観測などでは 20 世紀後半の増加が 2000 年代に入ってしばらく止まっていたが、近年再び増加傾向が見られ注目されている。

我々の観測は太陽を光源とするため晴天日に限られるが、高い S/N と 0.0035 cm⁻¹ という高波数分解能により高度分布の導出が可能である。高度分布導出にはロジャーズ法を用いたスペクトルフィッティングプログラム SFIT2 を使用している。CH₄ の解析では 3 μ m 付近の 3 つの吸収帯 (2613.7 - 2615.4 cm⁻¹、2835.5 - 2835.8 cm⁻¹、2921.0 - 2921.6 cm⁻¹) を同時にフィッティングしている。

解析した 2001 年から 2014 年までの日平均 CH₄ カラム全量を見ると、日々変動や季節変動もかなりあるが、経年変化については 2001 年から 2006 年頃まではほぼ一定値を示していたものが、2007 年から 2008 年にかけて増加し、その後再び 2009 年から 2014 年にかけてはほぼ一定値を示した。CH₄ は主に対流圏に分布するため、カラム全量では対流圏界面の変動と相関が出やすいと考え、館野のラジオゾンデ観測値から対流圏界面高度を調べてみたが、こちらには 2007 年前後に有意な経年変化は見られず、対流圏の層の厚みの変化によるものではないことが分かった。一方、導出した高度分布を 2004、2005 年と 2012、2013 年とで比較してみると、個々の結果のばらつきは大きいものの明らかに 2012、2013 年の方が対流圏の混合比が高く、成層圏ではあまり変わらなかった。そこで、0-10km の対流圏カラムと 10-20km の下部成層圏カラムを見てみると、2007 年を挟んで増加したのは対流圏カラムであることが分かった。

キーワード: フーリエ変換型分光計, 温室効果気体, メタン
Keywords: FTIR, Greenhouse Gas, Methane

インド水田地帯におけるオープンパスレーザーメタン計による大気メタン観測 Atmospheric methane measurement by open-path laser methane instrument at paddy fields in India

秀森 丈寛^{1*}; 松見 豊¹; 中山 智喜¹; 笹子 宏史¹; 川崎 昌博¹; 今須 良一²; 安立 美奈子³; 竹内 渉³;
寺尾 有希夫⁴; 野村 渉平⁴; 町田 敏暢⁴; 高橋 けんし⁵; Dhaka Surendra⁶; Singh Jagmohan⁶
HIDEMORI, Takehiro^{1*}; MATSUMI, Yutaka¹; NAKAYAMA, Tomoki¹; SASAGO, Hiroshi¹; KAWASAKI, Masahiro¹;
IMASU, Ryoichi²; ADACHI, Minaco³; TAKEUCHI, Wataru³; TERAOKA, Yukio⁴; NOMURA, Shohei⁴;
MACHIDA, Toshinobu⁴; TAKAHASHI, Kenshi⁵; DHAKA, Surendra⁶; SINGH, Jagmohan⁶

¹名古屋大学太陽地球環境研究所, ²東京大学大気海洋研究所, ³東京大学生産技術研究所, ⁴国立環境研究所, ⁵京都大学生存圏研究所, ⁶デリー大学

¹Solar-Terrestrial Environment Laboratory, Nagoya University, ²Atmosphere and Ocean Research Institute, The University of Tokyo, ³The University of Tokyo, Institute of Industrial Science, ⁴National Institute for Environmental Studies, ⁵Research Institute for Sustainable Humanosphere, Kyoto University, ⁶Rajdhani College, Univ. of Delhi

メタンは二酸化炭素に次ぐ温室効果ガスであり、気候変動を議論する上で濃度変動や発生源寄与に関する情報を得ることは重要である。メタンガスは発生源が多様で地域差や季節変動を伴うためその正確な発生量を推定するには、衛星観測による全体規模の観測が不可欠である。そのためには地上観測ネットワークとの比較が重要であるが、現状の観測点のみでは十分とはいえない。先行研究から東南アジアから南アジア域では、夏季にメタン濃度が増加し、稲作により発生するメタンの影響が大きいことが衛星観測により示唆されている。一方で水田地帯や沼地などの遠隔地では地上観測サイトが少ないことから、観測データの不確実性が大きいことも示唆されている。そこで本研究では、遠隔地でフラスコサンプリングと併用してサンプリング時以外のデータを補間できるような連続測定システムを構築した。また、開発した装置をインドの水田地帯に設置し通年の連続観測を目指した。

測定装置として、ガス検出器計はアンリツ株式会社が開発した LaserMethaneR を用いた。本検出器はガスセルを用いないオープンパスの近赤外レーザー分光ガス検出器であり、コンパクト・低消費電力・防水・防塵で屋外でも使用可能である。波長変調分光法をもちいることで高感度・高速・選択的にメタン濃度を決定できる。レーザー光は適当な距離に設置した反射板で反射した光強度を装置に内蔵された検出器で検出するため、測定濃度はガス検出器から反射板までの平均濃度である。この装置をもとに電力供給・データロガー・リモートコントロールなどのデバイスと組み合わせ、屋外での無人連続観測のためのシステムを開発した。

本装置を用い、インドの水田地帯から発生するメタンの季節変動を観測することを目標とし、インド・デリー郊外の農村 (Sonapat, Haryana 州) で 2014 年冬より試験観測を行っている。ここでは、本測定のほかに国立環境研によるフラスコサンプリングも行われている。現状では、フラスコサンプルの値と本装置の値との比較点数を増やし、本装置のデータ精度の向上に努めている。今後、連続観測を安定して行うことで日中・季節変動を観測し気象・農耕条件などと比較検討する予定である。本発表では、本装置の概要とともに現在までの観測結果について発表する予定である。

キーワード: メタン, オープンパスレーザー分光, 水田, インド

Keywords: methane, open-path laser spectroscopy, paddy field, India

落石岬における APO のトレンド変化率の年々変動と PDO の関係 Relationship between interannual variation in the changing rate of APO trend at Cape Ochi-ishi and PDO

遠嶋 康徳^{1*}; 向井 人史¹; 町田 敏暢¹; 寺尾 有希夫¹
TOHJIMA, Yasunori^{1*}; MUKAI, Hitoshi¹; MACHIDA, Toshinobu¹; TERAOKA, Yukio¹

¹ 国立環境研究所

¹ National Institute for Environmental Studies

Since atmospheric potential oxygen ($APO = O_2 + 1.1 \times CO_2$) mainly reflects the air-sea gas exchange of O_2 and CO_2 by definition, the spatio-temporal variations in APO are expected to constrain the ocean biogeochemical process and dynamics. Here we examine the relationship between temporal variations in APO trend observed at Cape Ochi-ishi (COI; 43.2°N, 145.5°E) and the Pacific Decadal Oscillation (PDO) index to investigate the causes for the inter-annual variations in the APO trend. The PDO is a long-term Pacific climate variability, having two extreme phases which is classified by basin-scale patterns of the sea surface temperature (SST) anomaly. When the SST anomalies are cool in the northern North Pacific and warm in the tropical Pacific, the PDO index has positive value. And the opposite pattern of the SST anomalies correspond to the negative PDO index. The cool SST enhances the ocean vertical ventilation which brings deeper waters with depleted O_2 to the surface, causing the O_2 ingassing. The cool SST also enhances the ingassing flux by increasing gas solubility. To the contrary, the enhanced ocean vertical ventilation brings the subsurface nutrients to the surface, enhancing the O_2 outgassing through the increase in the ocean primary production. Thus, the correlation analysis between the changing rate of the APO trend ($dAPO/dt$) at COI and the PDO index would allow us to investigate how the SST anomaly in the northern North Pacific affect the air-sea gas exchanges. Unfortunately, there is no significant correlation between $dAPO/dt$ and the PDO index. However, when $dAPO/dt$ and the PDO index are decomposed into the middle ($0.3 < f < 0.6$ cycle/yr) and low ($f < 0.3$ cycle/yr) frequency domains by using a digital filtering technique, the scatter plots of the middle-term and long-term variations show significant negative and positive correlations, respectively. These results might suggest that the ventilation/thermal effect is dominant for the middle-term SST variation while the biotic effect exceeds it for the long-term SST variation.

キーワード: APO, 大気酸素濃度, PDO, 大気二酸化炭素濃度, 大気-海洋ガス交換
Keywords: APO, atmospheric oxygen, PDO, atmospheric CO_2 , air-sea gas exchange

つくば市郊外、落石岬、波照間島および南鳥島における大気中アルゴン濃度と大気ポテンシャル酸素の同時観測
Variations in the atmospheric Ar/N₂ and APO observed at Tsukuba, Ochi-Ishi, Hateruma and Minamitorishima, Japan

石戸谷 重之^{1*}; 村山 昌平¹; 遠嶋 康德²; 坪井 一寛³; 松枝 秀和³; 田口 彰一¹; Patra Prabir⁴; 近藤 裕昭¹
ISHIDOYA, Shigeyuki^{1*}; MURAYAMA, Shohei¹; TOHJIMA, Yasunori²; TSUBOI, Kazuhiro³; MATSUEDA, Hidekazu³; TAGUCHI, Shoichi¹; PATRA, Prabir⁴; KONDO, Hiroaki¹

¹ 産業技術総合研究所, ² 国立環境研究所, ³ 気象研究所, ⁴ 海洋研究開発機構

¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), ²National Institute for Environmental Studies (NIES), ³Meteorological Research Institute (MRI), ⁴Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC)

Atmospheric Ar/N₂ ratio is a unique tracer of spatiotemporally-integrated air-sea heat fluxes, and expected to be a new tool to validate changes in the global ocean heat content (e.g. Keeling et al. 2004; Cassar et al., 2008). The Ar/N₂ ratio is also useful to estimate thermal and biological components of Atmospheric Potential Oxygen (APO = O₂ + 1.1xCO₂) separately, so that it will contribute to better understanding of the oceanic carbon cycle. Therefore, we have developed a high-precision measurement system of the atmospheric Ar/N₂ ratio and APO (Ishidoya and Murayama, 2014), which is applicable both for continuous observations and analyses of discrete flask air samples, and started systematic observations of the Ar/N₂ and APO at Tsukuba (36N, 140E) and Hateruma Island (24N, 124E), Japan since 2012 and at Cape Ochi-Ishi (43N, 146E) and Minamitorishima Island (24N, 154E), Japan since 2013. Clear seasonal cycles of the Ar/N₂ ratio were observed at all the sites, and the peak-to-peak amplitudes of the seasonal cycles were in the range of 15 - 50 per meg. The observed amplitudes were found to be significantly larger than those calculated using atmospheric transport models and the seasonal air-sea N₂ fluxes climatology (TransCom fluxes; Garcia and Keeling et al., 2001) with a scaling factor to convert changes in the atmospheric N₂ concentration to those in the Ar/N₂ ratio (Blaine, 2005). We will also present preliminary estimations of the thermal and the biological APO at our sites by using the observed seasonal Ar/N₂ and APO cycles.

Acknowledgements

We would like to acknowledge N. Oda and F. Shimano, Global Environmental Forum, and many staffs of Japan Meteorological Agency for their supporting the observations.

References

- Blaine, T. (2005) Continuous Measurements of Atmospheric Argon/Nitrogen as a Tracer of Air-Sea Heat Flux: Models, Methods, and Data. PhD Thesis, University of California, San Diego.
- Cassar, N. et al. (2008) An improved comparison of atmospheric Ar/N₂ time series and paired ocean-atmosphere model predictions. *J. Geophys. Res.*, 113, D21122. DOI: 10.1029/2008JD009817.
- Garcia, H. & Keeling, R. (2001) On the global oxygen anomaly and air-sea flux. *J. Geophys. Res.*, 106, 31155-31166.
- Ishidoya, S. & Murayama, S. (2014) Development of high precision continuous measuring system of the atmospheric O₂/N₂ and Ar/N₂ ratios and its application to the observation in Tsukuba, Japan. *Tellus B*, 66, 22574, <http://dx.doi.org/10.3402/tellusb.v66.22574>.
- Keeling, R. et al. (2004) Measurement of changes in atmospheric Ar/N₂ ratio using a rapid-switching, single-capillary mass spectrometer system. *Tellus B*, 56, 322-338.

キーワード: 大気中アルゴン濃度, 大気ポテンシャル酸素, 大気海洋間熱交換

Keywords: Atmospheric Ar/N₂ ratio, Atmospheric Potential Oxygen (APO), Air-sea heat flux

南極沿岸部における大気中硝酸の窒素・酸素安定同位体組成の季節変動 Seasonal variations of nitrogen and oxygen isotopic signature of atmospheric nitrate in coastal Antarctica

石野 咲子^{1*}; 服部 祥平¹; カイロン ニコラ²; バルベロ アルバン²; ゴーティエ エルザ²;
ジュールダン ブルーノ²; プリウンケルト スザンヌ²; レグランド ミシエル²; 吉田 尚弘¹;
サバリノ ジョエル²
ISHINO, Sakiko^{1*}; HATTORI, Shohei¹; CAILLON, Nicolas²; BARBERO, Albane²; GAUTIER, Elsa²;
JOURDAIN, Bruno²; PREUNKERT, Susanne²; LEGRAND, Michel²; YOSHIDA, Naohiro¹; SAVARINO, Joel²

¹ 東京工業大学大学院総合理工学研究科, ² グルノーブル大学/CNRS, LGGE, フランス

¹Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Japan, ²Universite Grenoble Alpes/CNRS, LGGE, F-38000 Grenoble, France

Nitrate (NO_3^-) is the end-product of oxidation of nitrogen oxides ($\text{NO}_X = \text{NO} + \text{NO}_2$) in the atmosphere and one of the major ions preserved in Antarctic snow and ice. Therefore, there has been great interest in using concentration and isotopic signature of nitrate in ice cores to reconstruct past atmospheric NO_X sources and their oxidation processes to nitrate. For interpretation of nitrate records in Antarctic ice cores, it is necessary to know the long-term changes of concentration and isotopic compositions ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) of nitrate in the atmosphere which deposits on the surface snow. In this study, we present seasonal variation of nitrogen and triple oxygen isotopic composition of nitrate collected at French Antarctic Station Dumont d'Urville ($66^\circ 40'\text{S}$, $140^\circ 01'\text{E}$) throughout the year 2011. The significant increase of nitrate concentration during spring and summer period was observed and ^{15}N were depleted in the nitrates, indicating that there was the substantial NO_X input to the atmosphere by photolysis of nitrate in the surface snow. In addition, relatively low ^{17}O excess in summer period suggests that NO_X oxidation to nitrate by OH radicals was increased. On the other hand, high ^{17}O excess with low concentration in fall and winter period suggests that OH oxidation pathway was depleted and other oxidation pathways related to O_3 were dominant. Additionally, the small nitrate increase in winter period might be attributed to the transport of stratospheric nitrate to troposphere due to the formation of polar stratospheric clouds. In the presentation, we will discuss the long-term change of the seasonal trends and compare the result with that of 2001 year-round isotopic analysis using nitrate aerosols at the same station.

キーワード: 南極, エアロゾル, 硝酸, 安定同位体分析

Keywords: Antarctic, Aerosol, Nitrate, Stable isotopic analysis

大気中ガス状亜硝酸 (HONO) の三酸素同位体異常の定量化 Determination on the triple oxygen isotopic composition of atmospheric nitrous acid (HONO)

中根 令以^{1*}; 大山 拓也¹; 中川 書子¹; 角皆 潤¹; 野口 泉²; 山口 高志²
NAKANE, Ray^{1*}; OHYAMA, Takuya¹; NAKAGAWA, Fumiko¹; TSUNOGAI, Urumu¹; NOGUCHI, Izumi²; YAMAGUCHI, Takashi²

¹ 名大院環境, ² 道総研環境科学センター

¹ Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, ² Hokkaido Institute of Environmental Sciences

大気中のガス状亜硝酸 (HONO) は、日中の光分解反応により、OH ラジカルを生成する。OH ラジカルは大気中の主要酸化剤であり、還元性気体 (メタンや炭化水素類) の大気寿命を決めたり、オゾンやアルデヒド等の有害成分や有機エアロゾルの生成や分解にも関与する重要な極微量成分である。HONO の発生源には、各種発生源からの「直接排出」と大気中の窒素化合物からの「二次生成」の二種類が想定される。しかし、未知の発生源が存在する可能性を含めて、HONO の発生源に関する知見は乏しいのが現状である。

そこで本研究では、HONO の三酸素同位体異常 ($\Delta^{17}\text{O}$ 値) を指標に用いることで、「直接排出」由来の HONO と「二次生成」由来の HONO との混合比を定量することを目的として、HONO の $\Delta^{17}\text{O}$ 値定量法の開発を行った。「二次生成」由来のものは、その生成過程に O_3 が関与するため、生成される HONO の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は対流圏 O_3 ($\Delta^{17}\text{O} = +30 \pm 10\%$ 程度) に匹敵する大きな値を持つと予想される。一方、「直接排出」由来のものは、 H_2O や O_2 を起源とした一般の化学反応を経由して生成されるため、 $\Delta^{17}\text{O}$ 値が 0% と考えられる。従って、大気中の HONO の $\Delta^{17}\text{O}$ 値を定量することで、全 HONO に占める「二次生成」由来の寄与率を見積もることができると考えられる。

HONO の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は、大気中の HONO を炭酸カリウム含浸フィルターに捕集した上で NO_2^- として抽出し、それを N_2O や O_2 に変換して定量した。しかし、この方法では捕集期間が長くなると、フィルター上で NO_2^- と H_2O との間で酸素交換が進み、 $\Delta^{17}\text{O}$ 値が低下する可能性がある。そこで本研究では、HONO 捕集条件の検討を行うための集中観測を 2014 年 12 月 15 日 ~ 26 日の期間に、札幌市内にある北海道立総合研究機構の環境科学研究センターの屋上で行った。HONO の捕集期間は半日、1 日、2 日、3 日、4 日、1 週間、2 週間と変えて観測を行い、捕集期間が長くなるにつれ $\Delta^{17}\text{O}$ 値が低くならないかを確認した。捕集期間が半日から 3 日までの試料については 10 L/min、4 日 ~ 2 週間の試料については 4 L/min の流量で吸引した。抽出した NO_2^- はアジ化水素と反応させて N_2O に変換し、さらに熱分解によって O_2 に変換した上で、質量分析計に導入して $\Delta^{17}\text{O}$ 値を定量した。また、フィルター上の NO_2^- の一部が O_3 反応して NO_3^- になることによって NO_2^- の回収率が下がることが考えられることから、 NO_2^- と NO_3^- の濃度はイオンクロマトグラフ法で定量し、フィルター上の NO_2^- の回収率 (NO_2^- と NO_3^- の濃度の和に対する NO_2^- 濃度の比率) を評価した。

捕集フィルター上の NO_2^- の回収率は、4 L/min で吸引した場合は平均 78% 程度であり、同じ条件で捕集した先行研究の結果 (76% 程度, 大山 他, 2012) と同程度であった。これに対し、流量が 10 L/min で吸引した場合は、 NO_2^- 回収率が平均で 95% 以上であった。このことから、流速を上げることによって、 NO_2^- が O_3 と反応する時間が短くなり、 NO_3^- の生成量をおさえることができることがわかった。

大気中の HONO の $\Delta^{17}\text{O}$ 値は、捕集期間が長くなるにつれて 0 に近づいていく傾向は見られなかったことから、少なくとも 2 週間程度までの捕集期間では、捕集中のフィルター上の NO_2^- と H_2O との間で酸素交換はほとんど起こっていないことが確認できた。観測期間を通じて HONO の $\Delta^{17}\text{O}$ は $+6 \sim 9\%$ 程度であったことから、冬季の都市域でも「二次生成」由来の HONO が相当量を占めることがわかった。「二次生成」由来の HONO の $\Delta^{17}\text{O}$ 値として最大である $+35\%$ を仮定すると、今回の観測期間における大気中の HONO の「二次生成」由来の寄与率は少なくとも 20% 以上と見積もられた。

キーワード: HONO, ガス状亜硝酸, 三酸素同位体組成, 発生源, 冬季, 札幌
Keywords: HONO, nitrous acid, triple oxygen isotope, source, winter, Sapporo

α -ピネンのオゾン反応での半揮発性生成物のガス-粒子分配決定に関する実験的アプローチ

Determination of partitioning of alpha-pinene ozonolysis products between gaseous and aerosol phases

猪俣 敏^{1*}; 谷本 浩志¹; 佐藤 圭¹; 藤谷 雄二¹; 矢嶋 亮次²; 坂本 陽介²; 廣川 淳²
INOMATA, Satoshi^{1*}; TANIMOTO, Hiroshi¹; SATO, Kei¹; FUJITANI, Yuji¹; YAJIMA, Ryoji²;
SAKAMOTO, Yosuke²; HIROKAWA, Jun²

¹ 国立環境研究所, ² 北海道大学

¹National Institute for Environmental Studies, ²Hokkaido University

揮発性有機化合物 (VOC) の光酸化反応で生成する二次有機エアロゾル (SOA) は、人への健康被害が懸念される他、気象場の変化によって地域スケールでの水循環等や将来の気候にも影響を及ぼすことが懸念されている。これらの影響を定量的に評価していくには、SOA の生成過程や化学組成の理解が必要であり、具体的には VOC の大気酸化過程で生成する半揮発性有機化合物 (SVOC) の特定、その SVOC のガス相・粒子相分配、SOA 中の成分の把握及び粒子内での変質、などの知見が必要である。我々は、化学イオン化質量分析法を用いて、ガス相と粒子相の反応生成物を同じ手法で測定することで、SOA 生成機構の解明を目指した研究を行っている。特に、両相を同じ手法で測定することで、測定感度の絶対値を知ることなく、シグナル比からガス相・粒子相分配を決定できる利点がある。本研究では、オンライン化学イオン化質量分析計を2台用いて、VOC の酸化反応過程での反応生成物をガス相と粒子相の両相で、同時にリアルタイムで測定して、反応生成物のガス-粒子分配及びガス相と粒子相での時間変化の比較から、反応生成物のガス-粒子間の平衡・非平衡に関する考察を行った。本講演では、 α -ピネンのオゾン酸化反応系での結果について報告する。本研究は、環境省環境研究総合推進費 (5-1408) の支援のもと行われた。

キーワード: 二次有機エアロゾル, ガス-粒子分配, 化学イオン化質量分析法, 陽子移動反応質量分析計, α -ピネン, オゾン酸化反応

Keywords: Secondary organic aerosol, Gas-particle partitioning, Chemical ionization-mass spectrometry, Proton transfer reaction-mass spectrometry, alpha-Pinene, Ozonolysis

酸化過程の違いがイソプレン起源 SOA の光学特性に及ぼす影響 Impact of oxidation processes on optical properties of isoprene SOAs

中山 智喜^{1*}; 佐藤 圭²; 今村 隆史²; 松見 豊¹
NAKAYAMA, Tomoki^{1*}; SATO, Kei²; IMAMURA, Takashi²; MATSUMI, Yutaka¹

¹ 名古屋大学太陽地球環境研究所, ² 国立環境研究所

¹Solar-Terrestrial Environment Laboratory, Nagoya University, ²National Institute for Environmental Studies

Isoprene is the most abundant volatile organic compounds (VOCs) emitted from biosphere and is known as one of the precursors of secondary organic aerosols (SOAs) in the atmosphere. The formation yield of the isoprene-SOAs is considered to be enhanced in the presence of acidic seed particles such as sulfuric acid. Recently, it has been suggested that some organic aerosols, which is called "brown carbon", can absorb solar radiation, especially at the ultraviolet (UV) and shorter visible wavelengths and contribute to the radiation balance and photochemical reactions in the atmosphere. However, no experimental study on complex refractive index (RI) of the SOAs generated from the isoprene has been reported. In this work, wavelength dependence of the complex RI values of the SOAs generated in the oxidation of isoprene with OH, NO₃, and O₃ in the presence or absence of SO₂ have been examined.

The SOAs were generated in a 6 m³ Teflon coated stainless steel photochemical smog chamber. In the OH oxidation experiments, the reaction mixture of isoprene and NO in the presence or absence of SO₂ (sulfuric acid precursor) was continuously irradiated by UV light after the addition of a small amount of methyl nitrite as a source of OH radicals. In the ozonolysis experiments, isoprene was reacted with O₃ in the presence or absence of CO (OH scavenger) and SO₂. In the NO₃ oxidation experiments, ozone was added to the mixture of isoprene and NO₂ in the presence of SO₂. The optical properties of the SOAs were measured by two photoacoustic spectrometers (PASS-3 and PAX, absorption and scattering at 375, 405, 532, 781 nm) and a custom-built cavity ring-down spectrometer (CRDS, extinction at 532 nm). Chemical properties of aerosols were also measured by an Aerodyne aerosol mass spectrometer (ToF-AMS). The size distributions of SOAs were measured by a scanning mobility particle sizer (SMPS).

Absorption, scattering, and extinction efficiencies of SOAs are calculated by dividing the absorption, scattering, and extinction coefficients by total mobility cross sections measured with the SMPS. The RI of the SOAs is determined by comparing the size parameter dependence of extinction, scattering, and absorption efficiencies with Mie theory. The significant imaginary part values of RI at 405 and 532 nm are obtained for the SOAs generated in the OH oxidation of isoprene in the presence of SO₂, while the imaginary part values are negligible for the SOAs generated in the ozonolysis (in the presence of OH scavenger) and NO₃ oxidation of isoprene. In the presentation, relationship with chemical properties and the atmospheric implications of the results will also be discussed.

キーワード: イソプレン, 二次有機エアロゾル, エアロゾル光学特性, 複素屈折率, ブラウンカーボン

Keywords: Isoprene, Secondary organic aerosol, Aerosol optical properties, Complex refractive index, Brown carbon

イソプレン/NO光酸化からのテトロール生成に対する相対湿度の効果 Effects of relative humidity on tetrol formation from isoprene/NO photo-oxidation

佐藤 圭^{1*}; 奥村 智憲²; 高見 昭憲¹; 今村 隆史¹
SATO, Kei^{1*}; OKUMURA, Motonori²; TAKAMI, Akinori¹; IMAMURA, Takashi¹

¹ 国立環境研究所, ² 京都大学

¹National Institute for Environmental Studies, ²Kyoto University

イソプレンからの二次有機エアロゾルの分子マーカーである 2-メチルテトロールは、イソプレン/NO_x 光酸化反応における有機硝酸エステルの加水分解反応 (Sato, 2008; Szmigielski *et al.*, 2010; Jacobs *et al.*, 2014) またはイソプレンエポキシジオールの粒子相酸化反応 (Jacobs *et al.*, 2014) によって生成する。本研究では、イソプレン/NO 光酸化反応からの 2-メチルテトロール生成に対する相対湿度、酸および塩基の効果について調べた。6 m³ のテフロンバッグおよび 6 m³ のステンレスチャンバーを用いて、それぞれ加湿および乾燥条件の実験を行った。加湿条件 (RH ≒ 80%) での 2-メチルテトロール生成は亜硫酸ガスの存在下でもアンモニアの存在下でも増加した。対照的に、乾燥条件 (RH < 1%) での 2-メチルテトロール生成は、亜硫酸ガスの存在下でもあまり増加しないか抑制された。全有機エアロゾル濃度に対する全 2-メチルテトロール濃度の比は、本研究の様々な条件の下で 0.21~18 wt% であった。エアロゾル試料の水溶液からの 2-メチルテトロール生成についても調べたところ、酸と塩基の両方によって生成が促進されることが分かった。本研究の結果は、イソプレン/NO 光酸化からの 2-メチルテトロール生成には、水の存在が重要な意味を持つことを示している。塩基によって生成が促進されたことから、エステルの加水分解が主要な 2-メチルテトロールの生成経路と考えられる。

本研究は日本学術振興会の科学研究費補助金 (No. 25340021, FY2013 - 2015) によって支援された。ガスクロマトグラフ質量分析計を提供して下さった京都大学の東野進教授に感謝の意を表します。

参考文献: Sato, K. (2008) *Atmos. Environ.* **42**, 6851 - 6861. Szmigielski, R. *et al.* (2010) *Atmos. Res.* **98**, 183 - 189. Jacobs, M. I. *et al.* (2014) *Atmos. Chem. Phys.* **14**, 8933 - 8946.

キーワード: 植物起源揮発性有機化合物, 二次有機エアロゾル, 有機硝酸塩, 水溶液相反応, 環境チャンバー

Keywords: biogenic volatile organic compound, secondary organic aerosol, organic nitrate, aqueous-phase reaction, environmental chamber

MAX-DOAS 法による横須賀での大気中ホルムアルデヒド連続観測：妥当性の検証とオゾン濃度との相関 Continuous observations of atmospheric HCHO by MAX-DOAS at Yokosuka, Japan: Verification and correlation with ozone

金谷 有剛^{1*}; Postlyakov Oleg²; 入江 仁士³; 高島 久洋⁴
KANAYA, Yugo^{1*}; POSTYLYAKOV, Oleg²; IRIE, Hitoshi³; TAKASHIMA, Hisahiro⁴

¹ 海洋研究開発機構, ² ロシア科学アカデミー大気物理研究所, ³ 千葉大学, ⁴ 福岡大学

¹DEGCR/JAMSTEC, ²Institute of Atmospheric Physics, Russian Academy of Sciences, ³Chiba University, ⁴Fukuoka University

対流圏オゾンは、CO₂、メタンに次ぎ、ブラックカーボンと同程度の温暖化効果があるとされる重要な気体である。主に光化学反応により大気中で生成されるが、前駆物質である揮発性有機化合物 (VOC) の存在量や発生源等に関する不確かさが大きく、定量的な理解は十分ではない。そのため、VOC の酸化によりオゾンと同時に生成するホルムアルデヒドの量を十分な精度で把握できれば、VOC 発生量やオゾン生成過程の解明に資すると考えられる。都市圏や森林といった VOC の重要な発生源のうち、本研究では、都市域の事例として、横須賀 (35.32° N, 139.65° E) での MAX-DOAS 法 (複数仰角散乱分光計測・差分吸収解析法) によるホルムアルデヒド観測に関して、妥当性を検証し、オゾンとの対応関係を解析した結果を示す。

海洋研究開発機構・横須賀本部において継続している MAX-DOAS 計測から得られた紫外可視スペクトルのうち、336.5 - 359nm の紫外波長域についてホルムアルデヒドの差分吸収解析を行った。同時に得られたエアロゾルに関する情報を用いて、複数の低仰角における差分傾斜カラム濃度から鉛直カラム濃度や高度分布を導出した。2007年10月から2013年12月までの解析期間において、冬は8-15時台、夏は6-17時台の時刻のデータを得た。西に約2km離れた追浜行政センター (横須賀市) における DNPH-HPLC 法による地上でのホルムアルデヒド濃度測定値 (月に一度) と MAX-DOAS の最下層の濃度を比較すると、夏にはとくによく一致することが確かめられた。ホルムアルデヒドは近年衛星からも観測されるようになり、我々はロシア・モスクワ郊外の森林地帯において、月平均濃度に関して MAX-DOAS 法との一致度は高いことを示してきた。しかしながら、横須賀では両者の一致度は十分とはいえず、空間的な濃度不均一さなどが影響している可能性が指摘された。

MAX-DOAS 観測から導出されたホルムアルデヒドの鉛直カラム濃度のうち、13時台のデータを月別に平均したところ、いずれの年においても、7-9月に極大、12-3月に極小となる季節変動が見られ、夏の極大値は $(1.4 - 2.0) \times 10^{16}$ molecules cm⁻² の範囲であった。追浜行政センターにおける同時刻の地上オゾン濃度との対応関係を解析したところ、夏期の変動については一致度が高かったが、4-5月に見られるオゾン濃度極大時期にはホルムアルデヒドはむしろ低濃度であった。6-8月の13-14時台では、ホルムアルデヒドの高度0-1kmの部分カラム濃度は、オゾン濃度と比較的高い正相関 ($R=0.67$) を示し、濃度の日々変動はよく一致した。これらのことから、夏期の日中において、大気中で光化学的に2次生成するホルムアルデヒドを観測から捉えていることが示唆されるとともに、寿命の短いホルムアルデヒドは、オゾンのその場生成量の評価のために用いることができ、オゾン濃度に含まれる長距離輸送寄与などと区別するために有効であることが示唆された。

キーワード: 対流圏光化学, 揮発性有機化合物, 都市大気, オゾン前駆物質

Keywords: Tropospheric photochemistry, Volatile organic compounds, Urban atmosphere, Ozone precursors

電子顕微鏡観察下でのエアロゾル粒子の加熱蒸発 Evaporation of aerosol particles upon heating in a transmission electron microscope

足立 光司^{1*}
ADACHI, Kouji^{1*}

¹ 気象研究所
¹ Meteorological Research Institute

Thermal property (e.g., evaporation temperature) of atmospheric aerosol particles is important to measure and classify their species using, for example, an aerosol mass spectrometer, a thermos denuder, and thermal method for elemental carbon/organic carbon (EC/OC). However, it is largely unknown about the thermal behavior of ambient aerosol particles especially organic aerosol particles and their mixture with inorganic materials. Therefore, evaporation temperatures of ambient aerosol particles with their compositions need to be determined.

This study uses a transmission electron microscope (TEM) and a heating holder, which can heat samples on TEM grids >1000 °C while observing their shapes. Thus, it is possible to observe particle evaporation process upon heating. The TEM chamber is in vacuum (~0.00001Pa) and lacks of oxygen. Thus, particle volumes on TEM grids changes through evaporation/sublimation at specific temperature. In general, an aerosol mass spectrometer uses 600 °C to vaporize aerosol particles, a thermos denuder uses 200-300 °C to remove volatile materials, and an EC/OC measurement use ~500 °C to distinguish OC and EC. Thus aerosol thermal properties were analyzed by heating from room temperature to 600 °C.

This study mainly used ambient samples collected from biomass burning during Biomass Burn Observation Project (BBOP) in 2013. These samples were collected at North America using an aircraft. The results indicated that organic materials in biomass burning lost their volume while heating up to 600 °C but did not completely evaporate but remained residue, which is probably due to charring of organic matters. Especially, spherical brown carbon organic particles occurring in biomass burning (tar balls) left their volume by 30% at 600 °C. The results imply that tar balls are difficult to measure their properties when assuming they are volatile materials even at 600 °C.

Acknowledgements: The author acknowledges the BBOP campaign team, especially L I Kleinman, A, J Sedlacek, and P R Buseck, for their helps for the sampling and the analyses of BBOP samples.

キーワード: エアロゾル, 加熱, 有機物質, 透過型電子顕微鏡, バイオマスバーニング
Keywords: aerosol, heating, organic matter, transmission electron microscopy, biomass burning

エアロゾル中の硫酸塩化学種の解明：地球冷却効果の精密評価を目指して Speciation of sulfate in aerosols for the precise estimation of its global cooling effect

宮本 千尋^{1*}; 山川 庸芝明¹; 坂田 昂平²; 宮原 彩²; 菅 大暉²; 坂口 綾³; 武市 泰男⁴; 小野 寛太⁴;
高橋 嘉夫¹

MIYAMOTO, Chihiro^{1*}; YAMAKAWA, Yoshiaki¹; SAKATA, Kohei²; MIYAHARA, Aya²; SUGA, Hiroki²;
SAKAGUCHI, Aya³; TAKEICHI, Yasuo⁴; ONO, Kanta⁴; TAKAHASHI, Yoshio¹

¹ 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻, ² 広島大学大学院理学系研究科地球惑星システム学専攻, ³ 筑波大学数理物質系化学域アイソトープ環境導体研究センター, ⁴ 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究施設

¹Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo, ²Department of Earth and Planetary Systems Science, Graduate School of Science, Hiroshima University, ³Faculty of Pure and Applied Science, University of Tsukuba, ⁴Institute of Materials Structure Science, KEK

Global cooling effect by aerosol is one of causes which influence earth's climatic change (IPCC, 2013). In particular, sulfate aerosols are known to cool the earth indirectly by forming cloud condensation nuclei (CCN) because of their high hygroscopicity. However, the hygroscopicity can change depending on the sulfate species. For example, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is sulfate having low hygroscopicity. Therefore, determination of sulfate species in aerosols is necessary to interpret the degree of cooling effect by sulfate aerosols in environment.

In this study, aerosol sampling was conducted in Higashi-Hiroshima (34.40 N, 123.71 E), Hiroshima, Japan. In addition, the samples were collected using two methods as to particle size. One method collected non-size-fractionated aerosols for about a year from September 2012 to September 2013. The other method collected size-fractionated aerosol in various periods such as winter when concentrations of anthropogenic aerosols were high (PA sample; collected from January 31 to February 1, 2013), spring (March 4 to 9, 2013), summer (July 22 to August 5, 2013), and fall (November 11 to 25, 2013). For these samples, major ion composition was measured by ion-chromatography, while chemical species of sulfur and calcium in the aerosol samples were determined by X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy. Furthermore, to unravel the function of CCN by sulfate aerosols in more detail, samples for single particle analysis were collected on May 31, 2014 during a dust event, which was analyzed individually using scanning transmission X-ray microscopy (STXM).

Atmospheric concentration of each major ion in the atmosphere had seasonal variation. Sulfate ion (SO_4^{2-}) concentration was larger in PA, in which concentration of ammonium ion (NH_4^+) and nitrate ion (NO_3^-) were also larger than those in other seasons. Meanwhile, size distribution of aerosol is important to determine its origin, because it is widely recognized that aerosol larger than $1 \mu\text{m}$ diameter is of natural origin. On the other hand, particles finer than $1 \mu\text{m}$ is of anthropogenic origin. In general, concentrations of SO_4^{2-} and NH_4^+ were larger in finer particles. Therefore, it is strongly suggested that the aerosol sample collected in this period was influenced by human activities. In spring, concentration of calcium ion (Ca^{2+}) increased particularly in the coarse particles, which suggests that its origin was from natural source.

Subsequently, sulfate species in the aerosol samples was determined using XAFS, where it was found that concentration ratio of calcium sulfate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) which has low hygroscopicity to total concentration of SO_4^{2-} in the aerosol sample ($[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]/[\text{SO}_4^{2-}]_t$) was larger in spring than that in PA. The abundance of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in atmosphere cannot be ignored because of its comparatively high $[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]/[\text{SO}_4^{2-}]_t$ ratio, especially in spring. It was also found that indirect cooling effect by sulfate will be small in spring due to the larger ratio of $[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]/[\text{SO}_4^{2-}]_t$. To provide further details of the effect by CCN function, Ca species of single particle samples in the dust period was determined using STXM. It was shown that there was $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at the surface of the particle, which is the site of the chemical reactions with other species in aerosols. In addition, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, which was minor Ca species in the bulk analysis, was also detected in the particles. Individual analysis of single particle is important to determine minor species in aerosol samples, which leads to better understanding of chemical processes in the atmosphere.

In conclusion, it was suggested that the degree of indirect cooling effects of sulfate aerosol can change seasonally because concentrations of low hygroscopicity sulfate species in the atmosphere are variable.

キーワード: エアロゾル, 硫酸塩化学種同定, 地球冷却効果, X線吸収微細構造法

Keywords: aerosol, speciation of sulfate, global cooling effect, X-ray absorption fine structure

シュウ酸エアロゾルと金属元素の相互作用：その安定性と地球冷却効果との関連 Interaction between oxalate aerosol and metal: stability and global cooling effect of aerosol

山川 庸芝明^{1*}; 坂田 昂平²; 宮原 彩²; 宮本 千尋²; 高橋 嘉夫¹; 坂口 綾³
YAMAKAWA, Yoshiaki^{1*}; SAKATA, Kohei²; MIYAHARA, Aya²; MIYAMOTO, Chihiro²; TAKAHASHI, Yoshio¹; SAKAGUCHI, Aya³

¹ 東京大学, ² 広島大学, ³ 筑波大学

¹University of Tokyo, ²Hiroshima University, ³University of Tsukuba

Photoreaction contributes to the formation and removal processes of oxalic acid that is a major component of organic aerosols. Oxalic acid is formed by photooxidation of high molecular weight organic aerosols via glyoxylic acid, and decomposed into carbon dioxide. In addition, previous study showed that oxalic acid forms insoluble metal-oxalate complex, which suggested that global cooling effect of oxalic acid is lower than previous estimation because metal-oxalate complex does not work as cloud condensation nuclei. Interaction between oxalic acid and metal might affect photoreactivity like hygroscopicity. In this study, speciation of oxalic acid and measurement of reaction rate constant for photoreaction were conducted to evaluate the effect of metal for global cooling effect and photoreaction.

Size fractionated aerosol samples were collected at Higashi-Hiroshima in winter, spring, and summer. Speciation analysis of oxalic acid was conducted by X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy for zinc (Zn), lead (Pb), and Calcium (Ca). Photoreaction experiments were conducted by ultraviolet ray about oxalic acid and glyoxylic acid. Oxalic acid and glyoxylic acid were measured by Total Organic Carbon (TOC) Analyzer and colorimeter using Schiff base, respectively.

As a result of speciation, Ca and Zn oxalate complexes were found in fine particles (<1.7 μm), but Pb complex was hardly found. The ratio of metal-oxalate complexes to total oxalic acid was about 30% to 50% about each sample. This result showed that the cooling effect of oxalic acid might be smaller than previous estimation.

As a result of photolysis experiments, half-life time of oxalic acid, Mg complex, and Zn complex is 19 minutes, 71 minutes, and 172 minutes, respectively. This result showed that photoreactivity of oxalic acid was decreased due to the decrease of quantum yield by forming metal-oxalate complexes. In contrast, photoreactivity of glyoxylic acid was increased by coexisting with Zn. Photoreaction of glyoxylic acid to oxalic acid is addition reaction of oxygen, which differs that of oxalic acid to carbon dioxide by cutting carbon bond. It is thought that the reason why photoreactivity was improved is what Zn worked as catalyst.

キーワード: 有機エアロゾル, シュウ酸, 金属錯体, 光反応性, 間接的冷却効果

Keywords: organic aerosol, oxalic acid, metal complex, photo reactivity, indirect effect

塩素消失の新しい指標としての主要イオン化学組成の利用法 Major ion composition in aerosol: As an new indicator of chlorine deficiency

坂田 昂平^{1*}; 坂口 綾²; 為則 雄祐³; 小川 雅裕⁴; 高橋 嘉夫⁵
SAKATA, Kohei^{1*}; SAKAGUCHI, Aya²; TAMENORI, Yusuke³; OGAWA, Masahiro⁴; TAKAHASHI, Yoshio⁵

¹ 広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻, ² 筑波大学大学院数理物質科学研究科, ³ 財団法人高輝度光科学研究センター, ⁴ 立命館大学 SR センター, ⁵ 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻

¹Earth and Planetary Systems Science, Graduate School of Science, Hiroshima University, ²Faculty of Pure and Applied Science, University of Tsukuba, ³Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), ⁴SR-center Ritsumeikan University, ⁵Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo

A large part of sodium and chlorine in aerosol particles are derived from surface seawater as sodium chloride (sea-salt; NaCl). Sodium chloride in aerosol is altered to sodium nitrate (NaNO_3) and sulfate (Na_2SO_4) by the reaction with nitric acid (HNO_3) and sulfuric acid (H_2SO_4) in atmosphere, respectively. In these reactions, gaseous HCl is emitted from sea-salt particles to the atmosphere, which is called as chlorine deficiency. These are important chemical reactions to anthropogenic N, in the process of transport from continent to open ocean, and to H_2SO_4 as scavenging process in atmosphere (Akimoto, 2014). However, detail processes of the chemical reaction and size-dependence of aerosol particles on this reaction are not clear. In order to clarify these reactions/processes in aerosol, we employed mass fractions (MF) parameter to size-fractionated aerosol particles obtained from land/continent and ocean. Direct speciation of Na was also conducted by soft X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy to intercompare the abundance ratio of Na species to those estimated by MF.

Size-fractionated aerosol particles on land were collected by a high volume cascade impactor at Higashi-Hiroshima from December 2012 to March 2014. Marine total suspended particulate (TSP) and size-fractionated aerosol particles were collected in the *R/V Hakuho-Maru* research cruises of KH-12-4 (the North Pacific Ocean: from 23th August to 3rd October 2012) and KH-13-4 Leg. 4 (the Bay of Bengal: from 31th July to 14th August 2013), respectively. Major ionic concentrations (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-}) in aerosol samples were determined by an ion chromatography after appropriate pretreatment. MF parameters were calculated as $[\text{X}]_{eq}/[\text{total anion}]_{eq}$ (X: Cl^- , NO_3^- and nssSO_4^{2-}). Direct speciation of Na in continental size-fractionated aerosol particles were conducted by XAFS spectroscopy on BL-10, SR-center, Ritsumeikan University.

$\text{MF}[\text{Cl}^-]_{eq}$ was inversely correlated with both $\text{MF}[\text{NO}_3^-]_{eq}$ and $\text{MF}[\text{nssSO}_4^{2-}]_{eq}$ in continental coarse aerosol particles. It can be said that the chlorine deficiency is explained by the reaction with NO_3^- and/or nssSO_4^{2-} . The regression line for $\text{MF}[\text{Cl}^-]_{eq}$ - $\text{MF}[\text{nssSO}_4^{2-}]_{eq}$ was -2.16. As for $\text{MF}[\text{Cl}^-]_{eq}$ - $\text{MF}[\text{NO}_3^-]_{eq}$, the regression line shows -1.03, and this regression line satisfies the equation of $y=1-x$. Thus, HNO_3 has large contribution as a reactant of NaCl in the urban atmosphere. Furthermore, chemical reaction of NaCl with HNO_3 and H_2SO_4 preferentially occur on the small aerosol particles because further decrement of $\text{MF}[\text{Cl}^-]_{eq}$ was found in smaller size of aerosols compared with that of large aerosol particles. The speciation analysis with XAFS spectroscopy showed comparable results with that obtained from MF analysis using the high reacted aerosol samples from continent ($\text{MF}[\text{Cl}^-]_{eq} : \text{MF}[\text{NO}_3^-]_{eq} : \text{MF}[\text{nssSO}_4^{2-}]_{eq} = 18:56:23$). As for marine aerosol samples from the North Pacific Ocean, dominant reactant of NaCl is H_2SO_4 . On the other hand, the reaction of NaCl occurs with both NO_3^- and SO_4^{2-} above the Bay of Bengal.

As a consequence, MF is very useful tools to find dominant reactant of NaCl and Na chemical species as a result of chlorine deficiency in both continental and marine aerosol particles.

キーワード: 大気化学, エアロゾル, ナトリウム, X線吸収微細構造法
Keywords: atmospheric chemistry, aerosol, Na, XAFS spectroscopy