

## 東アジアにおける下部対流圏オゾンの衛星観測とモデルシミュレーションの比較

## Comparison of satellite observation of lower tropospheric ozone with model simulation over East Asia

\*林田 佐智子<sup>1</sup>、出牛 真<sup>2</sup>、梶野 瑞王<sup>2</sup>、山地 一代<sup>3</sup>、関山 剛<sup>2</sup>、眞木 貴史<sup>2</sup>

\*Sachiko Hayashida<sup>1</sup>, Makoto Deushi<sup>2</sup>, Mizuo Kajino<sup>2</sup>, Kazuyo Yamaji<sup>3</sup>, Thomas Sekiyama<sup>2</sup>, Takashi Maki<sup>2</sup>

1.奈良女子大学理学部、2.気象研究所、3.神戸大学海事学研究科

1.Faculty of Science, Nara Women's University, 2.Meteorological Research Institute, 3.Graduate School of Maritime Sciences, Kobe University

OMI(Ozone Monitoring Instrument)の紫外線スペクトル観測からオゾン鉛直プロファイルのリトリバルした結果 (Liu et al., 2010)を使って、Hayashida et al.(2015)は中国中東部の下部対流圏オゾン増大現象を報告した。しかしながら、オゾン鉛直分布の導出には平滑化誤差が極めて大きいことから、対流圏最下層のオゾンを衛星観測から明らかにするためには、上部対流圏/下部成層圏 (UT/LS) におけるオゾン変動の影響に十分注意する必要がある。本研究ではUT/LSのオゾン増大が下部対流圏に与えるみかけの影響を除去するための手法を開発した。開発したスクリーニング手法を用いて下部対流圏オゾンに対するみかけの影響を取り除いた後においても、2006年6月には中国中東部においてオゾンの増大現象を明確に示すことができ、Hayashida et al. (2015)の結果を確認できた。6月におけるオゾン増大現象の理由を明らかにするために、気象研究所で開発された化学気候モデルMRI-CCM2(Deushi and Shibata, 2011)によるシミュレーションとの比較を行った。シミュレーションの結果はOMIで観測された6月のオゾン増大現象をよく再現しており、その原因は工業活動や自動車など人為起源のオゾン前駆物質放出と紫外線環境でほぼ説明できることが示された。さらにYamaji et al. (2010)のエミッション推定値を使って、冬小麦の収穫後の畑の残渣焼却の影響についても調べたところ、OMIのもつ鉛直分解能程度ではその影響はあまり大きく検知されず、たかだか1DU程度と推定された。

## 謝辞

本研究はハーバード大学Xiong Liu博士との共同研究です。本研究は文部科学省GRENE-ei プログラム炭素循環課題 (代表:今須良一博士) の支援を受けて実施した成果の報告を含みます。茅場聡子さんと小野朗子さんの貢献に感謝します。

キーワード：オゾン、衛星、モデルシミュレーション、汚染

Keywords: ozone, satellite, model simulation, pollution

## 八方尾根におけるオゾンおよびCOベースライン濃度推定とその長期変動解析

Estimation and trend analysis of the tropospheric baseline ozone and carbon monoxide concentrations at Mt. Happo

\*岡本 祥子<sup>1</sup>、谷本 浩志<sup>1</sup>、奈良 英樹<sup>1</sup>

\*Sachiko Okamoto<sup>1</sup>, Hiroshi Tanimoto<sup>1</sup>, Hideki Nara<sup>1</sup>

1. 国立環境研究所

1. National Institute for Environmental Studies

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 $O_3$ 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)。八方尾根のような山岳基地における観測データは、局所のおよび領域的な排出・除去の直接的影響が少ないため、温室効果ガスやエアロゾルなどのベースライン濃度の推定に用いられてきた (e.g., Parrish et al., 2012)。しかしながら、遠隔地でも局所のおよび領域的な排出の影響を受けるため、地域代表性のあるベースライン濃度の推定にはデータのフィルタリングが必要である。

本研究では、Ruckstuhl et al. (2012) のREBS (Robust Extraction of Baseline Signal) 法と呼ばれるロバスト回帰に基づいた統計的手法を用いて、八方尾根における $O_3$  (1998-2014年) とCO (1996-2004年および2013-2014年) のベースライン濃度と汚染濃度の推定をおこない、その長期変動について解析をおこなった。2013-2014年のCO濃度は1996-2004年に比べて有意に低く、その傾向は特に夏季と秋季に大きく、春季に最も小さかった。また、ベースラインCO濃度は、近年、春季以外減少しており、逆に春季にはやや増加していた。汚染CO濃度は全季節で減少しており、その減少量はベースラインCO濃度に比べて大きかった。一方、 $O_3$ 濃度は2000年代半ばをピークに全季節で減少の傾向を示しており、その傾向は春季に最も大きく、夏季に最も小さかった。ベースライン $O_3$ 濃度と汚染 $O_3$ 濃度も全季節で減少傾向を示し、春季の減少速度はベースライン濃度と汚染濃度で同程度であった。以上のことから、春季の八方尾根でのCO濃度減少は汚染濃度の減少が主な原因だが、 $O_3$ 濃度の減少は汚染と同程度にベースライン濃度の減少が原因と考えられる。

キーワード：オゾン、一酸化炭素、ベースライン

Keywords: Ozone, Carbon monoxide, Baseline level

福江島における大気中ブラックカーボン質量濃度の長期観測2009-2015 :

東アジアからの排出量と湿性除去速度の解析

Long-term observations of black carbon at Fukue Island during 2009-2015:

Rates of emissions from East Asia and removal

\*金谷 有剛<sup>1,2</sup>、潘 小楽<sup>3</sup>、宮川 拓真<sup>1,2</sup>、駒崎 雄一<sup>1</sup>、竹谷 文一<sup>1,2</sup>、鶴野 伊津志<sup>3</sup>、近藤 豊<sup>4</sup>

\*Yugo Kanaya<sup>1,2</sup>, Xiaole Pan<sup>3</sup>, Takuma Miyakawa<sup>1,2</sup>, Yuichi Komazaki<sup>1</sup>, Fumikazu Taketani<sup>1,2</sup>, Itsushi Uno<sup>3</sup>, Yutaka Kondo<sup>4</sup>

1.国立研究開発法人海洋研究開発機構地球表層物質循環研究分野、2.国立研究開発法人海洋研究開発機構北極環境変動総合研究センター、3.九州大学、4.国立極地研究所

1.Department of Environmental Geochemical Cycle Research, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, 2.Institute of Arctic Climate and Environment Research, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, 3.Kyushu University, 4.National Institute of Polar Research

大気中の微小エアロゾル粒子の成分であるブラックカーボンは重要な温暖化物質であり、排出量や大気中からの除去速度などを正確に理解することが必要となっているが、これまでの知見は十分とはいえない。我々は、巨大発生源である中国の影響を受ける長崎県・福江島(32.75°N, 128.68°E)においてCOSMOS装置を用いたブラックカーボン質量濃度の連続観測を2009年から長期で実施し、濃度の時間変動を明らかにするとともに、排出量や除去速度の理解を向上させるための統計的な解析を行った。年平均値は $0.36 \mu\text{g m}^{-3}$ であり、秋・冬・春にアジア大陸からの越境汚染の影響を受けて高濃度になる季節変動が見られた。観測されたデータを、過去3日間に後方流跡線(HYSPLIT)上で降水が見られたかどうかによって2つに大別し、また気塊の起源を6地域に大別して(中国東北部・中北部・中南部・南部、韓国、日本)、 $\Delta\text{BC}/\Delta\text{CO}$ 比を用いた解析を行った。降水がない場合に観測された $\Delta\text{BC}/\Delta\text{CO}$ 比については、発生源での排出比が保持されていると考え、地域による差( $5.2\text{--}6.9 \text{ ng m}^{-3} \text{ ppb}^{-1}$ )は発源地域の特徴を表していると考えられた。とくに、中国中南部・南部の比の値は大きい傾向があり、家庭起源・バイオマス燃焼の影響を受けたためと考えられた。ボトムアップ型のエミッションインベントリREAS2では、中国・韓国での排出比は $6.5\text{--}23 \text{ ng m}^{-3} \text{ ppb}^{-1}$ と仮定されており、実態を大幅に過大評価している可能性が示された。また、REAS2では、暖房需要の影響で中国では冬季にBC排出量が増加することが見込まれているが、中国中南部からの気塊でこの点を裏付ける結果を得た。また、降水が見られたデータの解析では、流跡線上での過去3日間の降水積分量(APT)の増加に対し、 $\Delta\text{BC}/\Delta\text{CO}$ 比が減少する傾向が明らかであった。COは降水による除去を受けないパッシブなトレーサーであるため、降水によるBC除去を捉えたものと解釈された。降水のあった場合に計測された $\Delta\text{BC}/\Delta\text{CO}$ 比を、無降水の場合の比の値で規格化して輸送効率(TE)を算出し、APTに対する依存性を解析した。その結果、TEはAPTに対して単調減少し、Stretched exponential 式( $\text{TE} = \exp(-A_1 \times \text{APT}^{A_2})$ )でよく近似できること、空気塊の起源地域による違いは小さく、一般性が高いこと、平均的には、15mmの降水量によってBC濃度が半減することが示された。この関係式によって、大気化学輸送モデルシミュレーションの妥当性を検証することも可能と考えられる。

キーワード：エアロゾル粒子、越境大気汚染、気候影響、収支解析、過程解析

Keywords: aerosol particles, trans-boundary air pollution, climate Effect, budget analysis, process analysis

## 中国域におけるエアロゾルの収支解析：濃度と流出量の経年変動

## Budget analysis of aerosols in China: interannual variation in aerosol concentration and outflow

\*山下 剛史<sup>1</sup>、須藤 健悟<sup>1</sup>\*Tsuyoshi Yamashita<sup>1</sup>, Kengo Sudo<sup>1</sup>

1.名古屋大学大学院環境学研究科

1.Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University

汚染域から排出されるエアロゾルやその前駆気体は、周辺領域だけでなく、風によって輸送されることにより、下流のリモートな領域の気候や大気環境にも大きな影響を及ぼす。したがって、汚染物質の気候・環境影響を検討するためには、汚染域での濃度変動に加えて、域外への流出量の変動にも着目する必要がある。本研究では、黒色炭素BCと硫黄酸化物SO<sub>x</sub> (SO<sub>2</sub>+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) に着目し、化学気候モデルCHASERを用いたエアロゾル収支解析により、中国域(18°N—46°N, 104°E—123°E)のエアロゾル濃度変化や域外への流出量変化の要因を評価した。この結果、中国域外へのエアロゾル流出量は冬季に最大となる季節性を示し、中国域の東面からの流出量および西面からの流入量はともに3月頃にピークとなることがわかった。また、中国域からの流出量の経年変動には東西面を通じた正味流出量の変化が大きく寄与していることが示された。中国域内におけるエアロゾル濃度の年々変動は、流出量の年々変動に大きく支配されており、域内の沈着量の寄与は比較的小さいことが確認された。また、正の放射強制力を持ち、気候への影響が大きいとされるBCを対象としたエミッション感度実験により、中国域におけるBCの対流圏カラム量には、ローカル（中国域）起源、インド起源が、それぞれ75%および12%寄与していることが推定された。中国域西面からのBC流入量のうち約半分はインド起源であり、中国域東面からのBC流出量のうち約6割が中国起源、約2割がインド起源であった。以上のことより、インドなどの南アジアにおけるBCの収支変化が、中国域のBC濃度変化に影響を与えている可能性が示唆され、一部はさらに長距離輸送され、日本や北太平洋にも寄与している可能性がある。

キーワード：エアロゾル、長距離輸送、ブラックカーボン、中国

Keywords: aerosol, long-range transport, black carbon, China

## 東アジアの対流圏二酸化窒素濃度、10年前のレベルに回復

Return to the decade-ago level of tropospheric nitrogen dioxide pollution in East Asia

\*入江 仁士<sup>1</sup>、武藤 拓也<sup>1</sup>、板橋 秀一<sup>2</sup>、黒川 純一<sup>3</sup>、鵜野 伊津志<sup>4</sup>\*Hitoshi Irie<sup>1</sup>, Takuya Muto<sup>1</sup>, Syuichi Itahashi<sup>2</sup>, Jun-ichi Kurokawa<sup>3</sup>, Itsushi Uno<sup>4</sup>

1.千葉大学、2.電力中央研究所、3.アジア大気汚染研究センター、4.九州大学

1.Chiba University, 2.Central Research Institute of Electric Power Industry, 3.Asia Center for Air Pollution Research, 4.Kyushu University

Long-term (2005-2015) tropospheric nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) column data recorded by the satellite-borne Ozone Monitoring Instrument (OMI) in East Asia were analyzed to investigate annual trends quantitatively and their potential causes. We found an evident decrease in the NO<sub>2</sub> level over China after 2011 and then a return to the 2005 level in 2015. The grid-basis trend analysis implies that the rapid decrease occurred on a provincial or larger spatial scale and was likely due to a nationwide action such as the widespread use of denitrification units. Other prominent features were seen in Japan. Despite a significant substitution from nuclear to thermal power after 2011 as a consequence of a massive earthquake off the Pacific coast of northern Japan, the NO<sub>2</sub> level continued to decrease for both periods (2005-2011 and 2011-2015). The decrease contributed to a return to the decade-ago level of tropospheric NO<sub>2</sub> pollution in East Asia.

キーワード：NO<sub>2</sub>、トレンド解析、東アジア、OMIKeywords: NO<sub>2</sub>, trend, East Asia, OMI

デリー上空でのCONTRAIL観測から明らかになった冬期農作物によるCO<sub>2</sub>吸収  
*Rabi-crop CO<sub>2</sub> uptake inferred from CONTRAIL measurements over Delhi, India*

\*梅澤 拓<sup>1</sup>、丹羽 洋介<sup>2</sup>、澤 庸介<sup>2</sup>、町田 敏暢<sup>1</sup>、松枝 秀和<sup>2</sup>

\*Taku Umezawa<sup>1</sup>, Yosuke Niwa<sup>2</sup>, Yousuke Sawa<sup>2</sup>, Toshinobu Machida<sup>1</sup>, Hidekazu Matsueda<sup>2</sup>

1.独立行政法人国立環境研究所、2.気象庁気象研究所

1.National Institute for Environmental Studies, 2.Meteorological Research Institute

Recent studies propose that growing agriculture has altered atmospheric CO<sub>2</sub> variations and the global carbon cycle. In this study, we show a clear evidence of significant impact of Indian wintertime (*rabi*) agriculture (mainly wheat) on the regional carbon budget based on high-frequency atmospheric CO<sub>2</sub> measurements onboard commercial airliners over Delhi, India. While a general increasing gradient toward the ground was observed throughout December–April, we have frequently observed sharp decreases near the ground during January–March. In this period, CO<sub>2</sub> concentration at altitudes below 2 km was at seasonal stagnation. Meteorology in the season infers influence from neighboring croplands with patchy urban areas located upwind. We conclude that the observed CO<sub>2</sub> decrease is attributable to active uptake by *rabi*-crop growing in the season and that the uptake is comparable in magnitude to urban CO<sub>2</sub> emissions from the Delhi metropolitan area.

キーワード：CO<sub>2</sub>、冬期農作、航空機観測

Keywords: CO<sub>2</sub>, rabi crop, aircraft measurements

スヴァールバル諸島ニーオルスンにおける大気中CO<sub>2</sub>濃度および炭素同位体比の時間変動Temporal variations of the atmospheric CO<sub>2</sub> concentration and d<sup>13</sup>C at Ny-Ålesund, Svalbard\*後藤 大輔<sup>1</sup>、森本 真司<sup>2</sup>、石戸谷 重之<sup>3</sup>、青木 周司<sup>2</sup>、中澤 高潔<sup>2</sup>、弓場 彬江<sup>1</sup>\*Daisuke Goto<sup>1</sup>, Shinji Morimoto<sup>2</sup>, Shigeyuki Ishidoya<sup>3</sup>, Shuji Aoki<sup>2</sup>, Takakiyo Nakazawa<sup>2</sup>, Akie Yuba<sup>1</sup>

1.国立極地研究所、2.東北大学、3.産業技術総合研究所

1.National Institute of Polar Research (NIPR), 2.Tohoku University, 3.National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

Long-term measurements of the atmospheric CO<sub>2</sub> concentration and its carbon isotope ratio (d<sup>13</sup>C) have been used for partitioning CO<sub>2</sub> sinks into the terrestrial biosphere and the ocean. However, the CO<sub>2</sub> sinks estimated from d<sup>13</sup>C suffer with uncertainties in isotopic disequilibrium flux between the atmosphere and the ocean and between the atmosphere and the terrestrial biosphere (so-called isoflux). For a better understanding of the global carbon cycle, we have been carrying out the systematic observation of the atmospheric CO<sub>2</sub> concentration and d<sup>13</sup>C at Ny-Ålesund (78.93°N, 11.83°E), Svalbard since 1991 by weekly air sampling with subsequent analysis in NIPR. Here, we will present the observational results of CO<sub>2</sub> concentration and d<sup>13</sup>C for 1991–2013 and 1996–2013, respectively. The d<sup>13</sup>C data before 1996 were removed from our analysis due to experimental and sample quality problems (Morimoto et al., 2001).

The CO<sub>2</sub> concentrations show a clear seasonal cycle with peak-to-peak amplitude of about 17 ppmv, which reaches the maxima in late April to early May and the minima in late August, superimposed on a secular increase with an average rate of 2.0 ppmv/yr for the period of 1996–2013. On the other hand, the d<sup>13</sup>C decreases secularly at an average rate of -0.018 ‰/yr, and varies seasonally in opposite phase with the CO<sub>2</sub> concentration. We have also maintained atmospheric d(O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) measurements at Ny-Ålesund since 2001 (Ishidoya et al., 2012). Using the atmospheric d(O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) and CO<sub>2</sub> concentration records, the terrestrial and oceanic CO<sub>2</sub> sinks are estimated to be 1.7 ± 0.8 GtC/yr and 2.2 ± 0.7 GtC/yr, respectively, for the 13-year period (2001–2013). Using these values of CO<sub>2</sub> sinks and the d<sup>13</sup>C record, the average isoflux for the period of 2001–2013 is estimated to be 99 ± 28 Gt ‰/yr.

## References

Ishidoya et al. (2012) Oceanic and terrestrial biospheric CO<sub>2</sub> uptake estimated from atmospheric potential oxygen observed at Ny-Ålesund, Svalbard and Syowa, Antarctica. *Tellus B*, 64, 18924, <http://dx.doi.org/10.3402/tellusb.v64i0.18924>.

Morimoto et al. (2001) Temporal variations of atmospheric CO<sub>2</sub> concentration and carbon isotope ratio in Ny-Alesund, Svalbard, *Mem. Natl Inst. Polar Res.*, Spec. Issue, 54, 71–79.

キーワード：二酸化炭素、炭素同位体比、酸素/窒素比

Keywords: atmospheric CO<sub>2</sub>, carbon isotope ratio, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ratio

スバルバル諸島ニーオルスンにおける大気主成分濃度・同位体比の観測から示唆される下層大気  
分子拡散分離

Diffusive separation of the lower atmosphere suggested by Ar/N<sub>2</sub>, delta<sup>15</sup>N of N<sub>2</sub>, delta<sup>18</sup>O of O<sub>2</sub> observed at Ny-Ålesund, Svalbard.

\*石戸谷 重之<sup>1</sup>、後藤 大輔<sup>2</sup>、菅原 敏<sup>3</sup>、森本 真司<sup>4</sup>、青木 周司<sup>4</sup>、村山 昌平<sup>1</sup>、中澤 高<sup>4</sup>

\*Shigeyuki Ishidoya<sup>1</sup>, Daisuke Goto<sup>2</sup>, Satoshi Sugawara<sup>3</sup>, Shinji Morimoto<sup>4</sup>, Shuji Aoki<sup>4</sup>, Shohei Murayama<sup>1</sup>, Takakiyo Nakazawa<sup>4</sup>

1.産業技術総合研究所、2.国立極地研究所、3.宮城教育大学、4.東北大学

1.National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2.National Institute of Polar Research, 3.Miyagi University of Education, 4.Tohoku University

Recent technical advances has made it possible to observe a molecular diffusive separation of the atmosphere based on high precision measurements of the composition of atmospheric major components. In the middle to lower stratosphere, Ishidoya et al. (2013) reported the existence of observable gravitational separation based on the measurements of stratospheric air samples collected using a balloon-borne cryogenic air sampler. In the lower atmosphere, Adachi et al. (2006) reported the diffusive separation of Ar and N<sub>2</sub>, mainly due to thermal diffusion, in the center of a wide desert during the nighttime when vertical temperature inversions are generated. To examine whether the diffusive separation of the atmosphere is also detectable near the surface in polar region, air samples collected at Ny-Ålesund, Svalbard (79°N, 12°E) have been analyzed for delta(Ar/N<sub>2</sub>), delta(O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>), delta<sup>15</sup>N of N<sub>2</sub>, delta<sup>18</sup>O of O<sub>2</sub> and delta<sup>40</sup>Ar by using a mass spectrometer (Ishidoya and Murayama, 2014) since January 2013. It was found that delta<sup>15</sup>N and delta<sup>18</sup>O show small but significant seasonal cycles, with the seasonal maxima and minima in winter and summer, respectively. The peak-to-peak amplitudes of the respective seasonal cycles of delta<sup>15</sup>N and delta<sup>18</sup>O were about 2 and 4 per meg. On the other hand, no significant seasonal cycle was seen in delta(Ar/N<sub>2</sub>). If we assume the seasonal cycles of delta<sup>15</sup>N and delta<sup>18</sup>O are attributed mainly to gravitational separation in a temperature inversion layer during polar night in winter and corrected the delta(Ar/N<sub>2</sub>) for the separation by subtracting  $12 \times (\text{delta}^{15}\text{N} + \text{delta}^{18}\text{O}/2)/2$  (delta(Ar/N<sub>2</sub>)<sub>cor</sub>), then the delta(Ar/N<sub>2</sub>)<sub>cor</sub> show clear seasonal cycle with a maximum in August. The peak-to-peak amplitude of the seasonal delta(Ar/N<sub>2</sub>)<sub>cor</sub> cycle is about 25 per meg, and the appearance time of seasonal maximum agrees with that of the sea surface temperature around Ny-Ålesund. These results suggest that gravitational separation is observable near the surface at Ny-Ålesund. Our suggestion would be supported by Keeling et al. (2004) who reported the delta(Ar/N<sub>2</sub>) observed in the polar region may be detectably enriched near the ground by gravitational separation or thermal diffusion under condition of strong surface inversions.

#### References

- Adachi, Y. et al. (2006) Diffusive separation of the lower atmosphere, *Science*, 311, 1429.  
 Ishidoya, S. et al. (2013) Gravitational separation in the stratosphere –a new indicator of atmospheric circulation. *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 8787–8796, [www.atmos-chem-phys.net/13/8787/2013/](http://www.atmos-chem-phys.net/13/8787/2013/), doi:10.5194/acp-13-8787-2013.  
 Ishidoya, S. & Murayama, S. (2014) Development of high precision continuous measuring system of the atmospheric O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and Ar/N<sub>2</sub> 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. F. et al. (2004) Measurement of changes in atmospheric Ar/N<sub>2</sub> ratio using a rapid-switching, single-capillary mass spectrometer system, *Tellus B*, 56, 322–338.

キーワード：大気成分拡散分離、Ar/N<sub>2</sub>比、主成分同位体比、気温逆転層

Keywords: diffusive separation of the atmosphere, Ar/N<sub>2</sub> ratio, delta15N of N<sub>2</sub>, delta18O of O<sub>2</sub>, vertical temperature inversions

## 南極昭和基地におけるエアロゾル粒径分布の季節変化

## Seasonal cycle of aerosol size distribution at Syowa Station, Antarctica

\*原 圭一郎<sup>1</sup>、西田 千春<sup>2</sup>、長田 和雄<sup>3</sup>、矢吹 正教<sup>4</sup>、山内 恭<sup>5</sup>

\*Keiichiro Hara<sup>1</sup>, Chiharu Nishita-Hara<sup>2</sup>, Kazuo Osada<sup>3</sup>, Masanori Yabuki<sup>4</sup>, Takashi Yamanouchi<sup>5</sup>

1.福岡大学理学部地球圏科学科、2.福岡大学福岡から診る大気環境研究所、3.名古屋大学大学院環境学研究科、4.京都大学生存圏研究所、5.国立極地研究所

1.Fukuoka University, 2.Fukuoka University, FIT, 3.Nagoya Univ., GSES, 4.Kyoto Univ., RISH, 5.NIPR

Atmospheric aerosols are related closely to the climate change through direct and indirect effects. Number concentrations and size distributions of aerosols are one of the most important properties. Recently, aerosol size distributions have been measured even in the Antarctic regions during summer (e.g., Virkkula et al., 2007; Asmi et al., 2010; Pant et al., 2011; Park et al., 2004). These studies focused on the respect of new particle formation. However, only a few wintering-measurements of aerosol size distributions in fine - ultrafine modes have been made in the Antarctic regions (Ito, 1993; Hansen et al., 2009; Järvinen et al., 2013). This study aims to understand seasonal cycle of aerosol size distribution and new particle formation at Syowa Station, Antarctica. For measurement of size distribution in ultrafine - fine modes ( $D_p$ : 5-168 nm), a scanning mobility particle sizer (SMPS: 3936-N-25; TSI Inc.) was used from February 2004 - December 2006 at Syowa Station, Antarctica. The scanning time for one scan was set to 5 min in SMPS measurement. Local contaminated data were filtered using CN data (aerosol monitoring data) and wind data (observed by JMA). Log-normal fitting was used to compare modal structure of aerosol size distributions in this study. All daily-mean aerosol size distributions were fitted using the following lognormal modes: fresh nucleation mode ( $D_p < 10$  nm), aged nucleation mode ( $D_p = 10-25$  nm), 1st Aitken mode ( $D_p = 25-50$  nm), 2nd Aitken mode ( $D_p = 50-100$  nm), and accumulation mode ( $D_p > 100$  nm). Aerosol size distribution showed 2 - 4 modal structures from early September - end-March. Fresh nucleation mode appeared occasionally in March-April, and August-November, and rarely in December-February and May-July. The number concentrations in aged nucleation - 2nd Aitken modes increased in summer. In contrast, most of size distribution showed 1 - 2 modal structures during April - August. Strong mono-modal distribution appeared in 2nd Aitken and/or accumulation modes under/after the storm conditions in the winter - early spring. This seasonal feature might be associated with seasonal cycles of (1) the concentrations of condensable vapors linked to photochemical reactions and biogenic activity, and (2) sea-salt particles released from sea-ice surface in the winter - spring. Here, we discuss and characterize seasonal cycle of aerosol size distribution in ultrafine - fine modes in the Antarctic coasts.

キーワード：エアロゾル、粒径分布、南極

Keywords: aerosols, size distribution, Antarctica

## 南極昭和基地周辺における表面積雪中BC濃度および粒径分布の季節的傾向

Seasonal variation of the concentration of black carbon and the size distribution of the surface snow sampled in the Syowa station in the Antarctica

\*木名瀬 健<sup>1</sup>、北 和之<sup>2</sup>、東 久美子<sup>3,4</sup>、小川 佳美<sup>3</sup>、近藤 豊<sup>3,5</sup>、茂木 信宏<sup>5</sup>、大畑 祥<sup>5</sup>、森 樹大<sup>5</sup>、林 政彦<sup>6</sup>、原 圭一郎<sup>6</sup>、塩原 匡貴<sup>3,4</sup>、川島 洋人<sup>7</sup>

\*Takeshi Kinase<sup>1</sup>, Kazuyuki Kita<sup>2</sup>, Kumiko Goto-Azuma<sup>3,4</sup>, Yoshimi Ogawa<sup>3</sup>, Yutaka Kondo<sup>3,5</sup>, Moteki Nobuhiro<sup>5</sup>, Sho Ohata<sup>5</sup>, Tatsuhiro Mori<sup>5</sup>, Masahiko Hayashi<sup>6</sup>, Keiichiro Hara<sup>6</sup>, Masataka Shiobara<sup>3,4</sup>, Hiroto Kawashima<sup>7</sup>

1.茨城大学大学院理工学研究科、2.茨城大学理学部、3.国立極地研究所、4.総合研究大学院大学、5.東京大学大学院理学系研究科、6.福岡大学理学部、7.秋田県立大学システム科学技術部

1. Graduate School of Science and Technology, Ibaraki University, 2. College of Science, Ibaraki University, 3. National Institute of Polar Research, 4. SOKENDAI (The Graduate University of Advanced Studies), 5. Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo, 6. Department of Earth System Science, Faculty of Science, Fukuoka University, 7. Department of Management Science and Engineering, Faculty of Systems Science & Technology, Akita Prefectural University

黒色炭素エアロゾル(以下BC)は化石燃料やバイオマスの燃焼時に発生する煤が主なものとされ、大気中で太陽放射を吸収することで強い温暖化効果をもたらす。さらにBCは雪氷面に沈着することで、雪のアルベドを下げ温暖化に寄与する。IPCC (2013)は積雪に沈着したBCの放射強制力を1875年からで $0.04 \text{ (W m}^{-2}\text{)}$ と見積もられ90%の大きな不確定が残ると報告しており、雪氷面におけるBCはさらなる研究が求められている。雪氷面のアルベド計算は、雪氷表面及び内部での雪粒子とBCなどの含有不純物を考慮した放射伝達モデルで見積もられ、積雪中に含まれるBCの全重量濃度及びその粒径分布の情報が必要となる。そのため、雪氷中のBC粒径分布を正しく測定することは、BCの気候への影響を定量的に見積もる上で非常に重要だが、積雪中のBC粒径分布を測定する手法が開発されたのは比較的最近であり、特に南極のような観測が困難な地点では積雪中BCの粒径分布測定例はまだない。

本研究では第52次南極観測隊活動時(2010-2012)に昭和基地で採取した29個の雪サンプル中のBC濃度及び粒径分布の測定を行い、その濃度や粒径分布の変動要因について考察した。BC濃度及び粒径分布は東京大学及び国立極地研究所の測定粒径範囲を拡張したSingle Particle Soot Photometer (SP2, cf. Mori et al., (2016))により測定し、さらに各種イオン濃度とpHの測定を行った。大気中BC濃度と積雪中BC濃度の関係を調べるために、雪サンプル採取期間にはAethalometerで大気中BC濃度の測定も行った。その際に、サンプル空気を $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ に加熱することで揮発性の散乱性物質による測定影響を小さくした。

積雪はその表面(0-10cm)を250 ccガラス瓶に直接掬い取り、分析直前まで $-20^{\circ}\text{C}$ 以下で保存した。また、2011年10月には、みずほ基地旅行隊に依頼してルート上の積雪採取も行った。JpGU2015での発表及びKinase et al.(2016)の実験結果に基づき低温かつ短時間でサンプルを解凍するため、250 cc瓶中の雪をセラミックナイフで突き崩し20 ccガラス瓶3本に入れ、それぞれを冷蔵庫内で解凍し超音波振動を15分間与えてから1本に混ぜ合わせた。30 cc LDPE瓶でもサンプルを用意し、イオン及びpHの分析に使用した。

測定された昭和基地周辺の表面積雪全サンプルのBC濃度及び粒径分布を図にまとめた。BC濃度平均値は $591.6 \pm 714.1 \text{ (ng L}^{-1}\text{)}$ となった。また季節変動があり、5-9月(冬~初夏)に平均 $248.8 \pm 160.2 \text{ (ng L}^{-1}\text{)}$ と比較的低濃度となり、その他の季節では平均 $934.4 \pm 885.6 \text{ (ng L}^{-1}\text{)}$ と比較的高濃度であることが分かった。また比較的内陸に位置するみずほルート上の積雪では、 $816.9 \pm 110.0 \text{ (ng L}^{-1}\text{)}$ で、同時期の昭和基地の積雪( $434.9 \pm 224.9 \text{ (ng L}^{-1}\text{)}$ )に比べ比較的高濃度だった。この濃度は過去に行われた異なる南極域での積雪中BC濃度の測定結果(Chýlek et al., 1987, 1992; Warren and Clarke, 1990; Grenfell et al., 1994)より若干高濃度であるもののそれぞれの変動範囲では一致していた。これまで報告例のない南極積雪中のBC粒径分布も測定することが出来た。季節変動傾向があり、冬期間には粒径100~300 nm程度の小粒径に集中するが、夏期間には1  $\mu\text{m}$ より大きい粒径の粒子もしばしば検出された。しかし、これらの変動とイオン濃度及びpH値には関係性がみられな

かった。

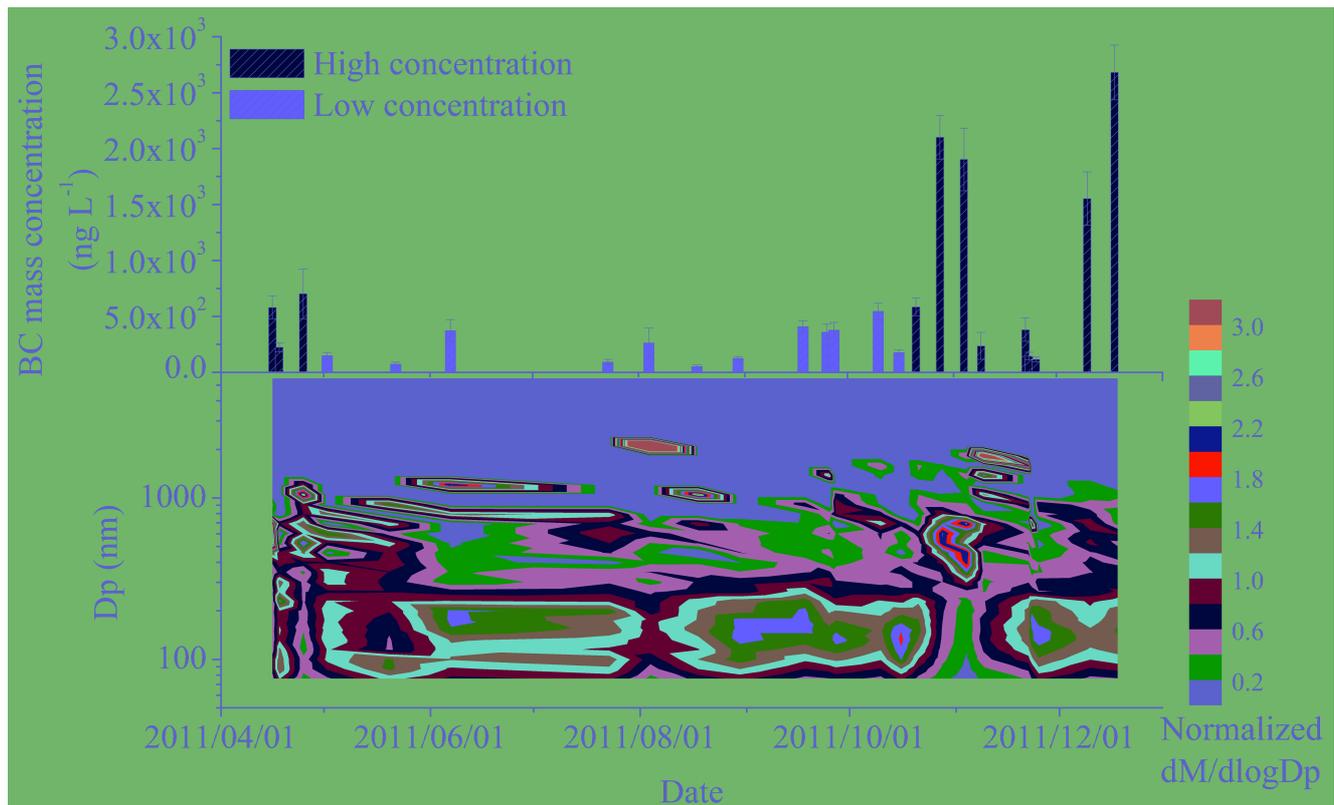
大気中BC濃度は冬期間に比較的高濃度で夏期に比較的低濃度となることが示された。ただし、海塩や鉱物などの影響を受けていた可能性がある。主な昭和基地周辺へのBC輸送過程として、低気圧（ブリザード）に伴って輸送される場合と、大陸から吹くカタバ風による場合が考えられる(Hara et al. (2008))。低気圧によるイベントは冬季に集中して発生し、カタバ風によるイベントは夏期に多く発生することから、大気中BC濃度の季節変動はBCの輸送・沈着プロセスの季節的な変化を反映していると推測される。

大気中BC濃度と表面積雪中BC濃度の季節変動がほぼ逆の傾向を持っていたことから、昭和基地周辺での大気中BCの直接的な沈着は、影響が大きいと考えられる。そのため積雪中BC濃度は、降雪に至るまでにおこる大気から雪粒子中への沈着過程及び沈着効率が大きく影響すると考えられ、積雪中BC濃度の季節的な変化はそれらの季節変化を反映していると考えている。

また、積雪中BC濃度及び粒径分布の季節変動は、全天日射量と同期しており、日射量の変化も積雪中BC濃度の変動に関係している可能性があることも分かった。JpGU2015やKinase et al. (2016)で報告した実験から、積雪を強く加熱したり融解後再凍結すると、積雪中BC粒径分布に変化が生じることが分かっている。日射による氷晶や積雪の加熱や雪からの水蒸気の昇華などのプロセスも季節的なBC濃度や粒径変化に寄与している可能性も考えられる。今後、南極における積雪中BC測定を長期的に行いより多くの情報を得ること、大気中BCの南極への輸送や南極域での水循環をより明確に理解し、降水や降雪に対するBCの沈着割合や、その過程でBCが受ける加熱影響を明らかにすることが重要と考えられる。

キーワード：南極、昭和基地、積雪、ブラックカーボン、粒径分布、季節変化

Keywords: Antarctica, Syowa station, snow, Black carbon, size distribution, seasonal variation



## α-ピネンのオゾン分解で生成するSOAの揮発特性の測定と結果の解釈

### Volatility measurements of SOA formed from α-pinene ozonolysis and data interpretation

\*佐藤 圭<sup>1</sup>、藤谷 雄二<sup>1</sup>、猪俣 敏<sup>1</sup>、森野 悠<sup>1</sup>、田邊 潔<sup>1</sup>、高見 昭憲<sup>1</sup>

\*Kei Sato<sup>1</sup>, Yuji Fujitani<sup>1</sup>, Satoshi Inomata<sup>1</sup>, Yu Morino<sup>1</sup>, Kiyoshi Tanabe<sup>1</sup>, Akinori Takami<sup>1</sup>

1.国立研究開発法人国立環境研究所

1.National Institute for Environmental Studies

揮発性基底関数（VBS）モデルでは、二次有機エアロゾル（SOA）の収率曲線から評価した揮発特性が採用されている。VBSモデルを検証するため、収率曲線の測定からだけでなく、サーモデニューダー-AMSによる測定、LC-MSおよびPTR-MSによる組成分析、および外部希釈チャンバーによる測定からも乾燥条件下のα-ピネンのオゾン分解で生成するSOAの揮発特性を評価した。各測定手法から決定された揮発特性の誤差も評価した。サーモデニューダー-AMSによる加熱測定、組成分析および外部希釈チャンバー測定から評価された結果は、収率曲線の結果と比較してより低揮発性の有機物がSOA粒子中に存在することを示していた。乾燥条件下では、不均一反応によって粒子中に生成するオリゴマーの加熱特性および希釈特性がSOA粒子全体の特性に強く影響を及ぼしている可能性がある。

キーワード：二次有機エアロゾル、不均一反応、オリゴマー生成

Keywords: Secondary organic aerosol, Heterogeneous reaction, Oligomer formation

## 雲核生成の鍵となるジメチルスルホキシドとOHラジカルの不均一反応の研究

Experimental study on the heterogeneous reaction of gaseous OH radical with aqueous DMSO:  
Determination of the  $\text{CH}_3\text{SO}_3^- / \text{SO}_4^{2-}$  production ratio

\*江波 進一<sup>1</sup>

\*Shinichi Enami<sup>1</sup>

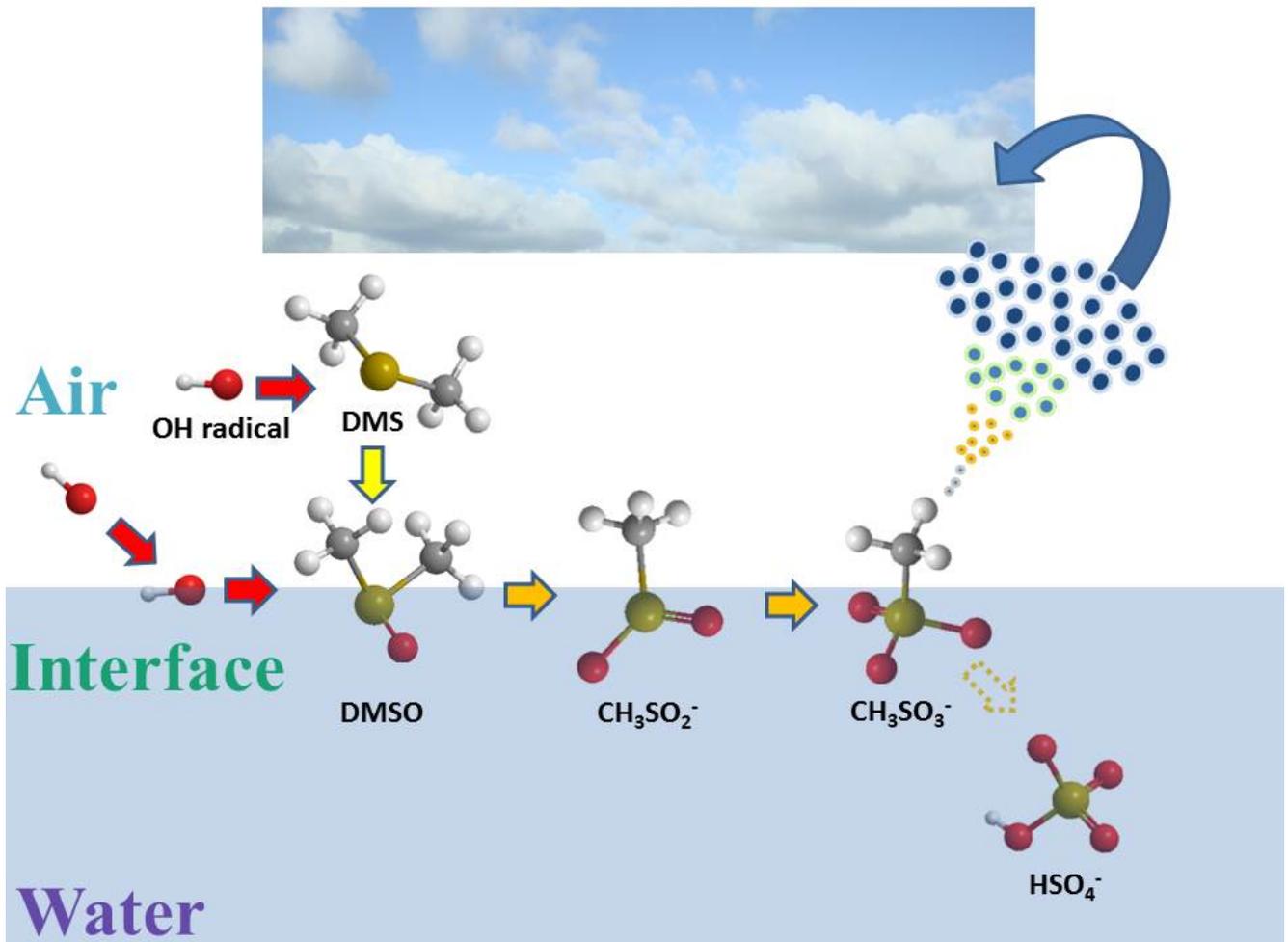
1. 京都大学白眉センター

1. The Hakubi Center, Kyoto university

The oxidation of dimethyl sulfide (DMS) emitted from ocean (~ 45 Tg S per year) is a global source of cloud condensation nuclei. Hydrophobic DMS is mostly oxidized in the gas-phase into  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g}) + \text{DMSO}(\text{g})$  (dimethyl sulfoxide), whereas water-soluble DMSO is oxidized into  $\text{SO}_4^{2-} + \text{CH}_3\text{SO}_3^-$  (methane sulfonate) on water surfaces.  $R = \text{CH}_3\text{SO}_3^- / \text{SO}_4^{2-}$  ratios therefore indicate the extent of DMSO heterogeneous oxidation if  $R_{\text{het}} = \text{CH}_3\text{SO}_3^- / \text{SO}_4^{2-}$  for  $\text{DMSO}(\text{aq}) + \cdot\text{OH}(\text{g})$  were determined. Here, products and intermediates of the oxidation of aqueous DMSO initiated by gas-phase hydroxyl radicals,  $\text{OH}(\text{g})$ , at the air-water interface were directly detected by mass spectrometry in a novel setup under various experimental conditions. Exposure of millimolar DMSO aqueous microjets to ~ 10 ns  $\text{OH}(\text{g})$  pulses from the 266 nm laser flash photolysis of  $\text{O}_3(\text{g})/\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{g})/\text{N}_2(\text{g})$  mixtures yielded an array of interfacial intermediates/products, including  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  and  $\text{HSO}_4^-$ , that were unambiguously and simultaneously identified in situ by mass spectrometry. We determined  $R_{\text{het}} = 2.7$  from the heterogeneous OH-oxidation of DMSO on aqueous aerosols for the first time. The nearly quantitative production of  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{g})$  (that leads to  $\text{SO}_4^{2-}$ ) in the oxidation of DMSO in the gas-phase versus the  $R_{\text{het}} \sim 2.7$  value determined at the air-water interface means that  $R = \text{CH}_3\text{SO}_3^- / \text{nss-SO}_4^{2-}$  variations in the aerosol, particularly in remote locations, should arise from the competition between the gas-phase versus the heterogeneous DMSO oxidation pathways. The present study reveals that interfacial OH-oxidation processes play a more significant role in the generation and growth of atmospheric aerosol over ocean than previously envisioned.

キーワード：エアロゾル、光化学的エイジング、気候変動、不均一反応、海洋化学

Keywords: Aerosol, Photochemical aging, Climate change, heterogeneous reaction, marine chemistry



## 小型で簡便かつ精度の高いPM2.5計測装置の開発とその応用

## Development of a compact, simple and precise PM2.5 sensor and its applications

\*松見 豊<sup>1</sup>、中山 智喜<sup>1</sup>\*Yutaka Matsumi<sup>1</sup>, Tomoki Nakayama<sup>1</sup>

1.名古屋大学宇宙地球環境研究所

1. Institute for Space-Earth Environmental Research, Nagoya University

中国の北京で大気中に浮遊する微粒子（大気エアロゾル）が非常に高濃度になったことをきっかけとして、特に直径2.5 ミクロン以下のエアロゾル粒子(PM2.5)に関して非常に国民の関心が高まった。大陸だけでなく日本への飛来も心配されるようになってきた。PM2.5粒子に対する環境基準は、立方メートルあたりのエアロゾルの質量によって規定されている。日本におけるPM2.5の環境基準は、1年平均値が15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であり、かつ、1日平均値が35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であること、となっている。これの質量濃度を測定する連続大気粒子モニターとしては、ベータ線吸収法やEOM原理（振動素子式マイクロ天秤）などの装置があり、全国の環境測定局や研究観測に用いられている。しかしながら、これらの測定法の装置は、非常に高価であり、また、半日程度の積算時間が必要である。そこで、パナソニック（株）との共同研究により、手のひらに載る大きさの小型のPM2.5計測器を開発してきた。

開発した小型PM2.5計測器は、LEDを光源として大気中の微小粒子による光散乱を計測するものである。測定精度を上げるため、光散乱強度から粒子径を推定して、PM2.5の質量濃度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）を算出している。レスポンスは1分以内である。公定法のベータ線吸収法の装置と同時計測して相関を取ると0.8以上の高い相関係数が得られている。

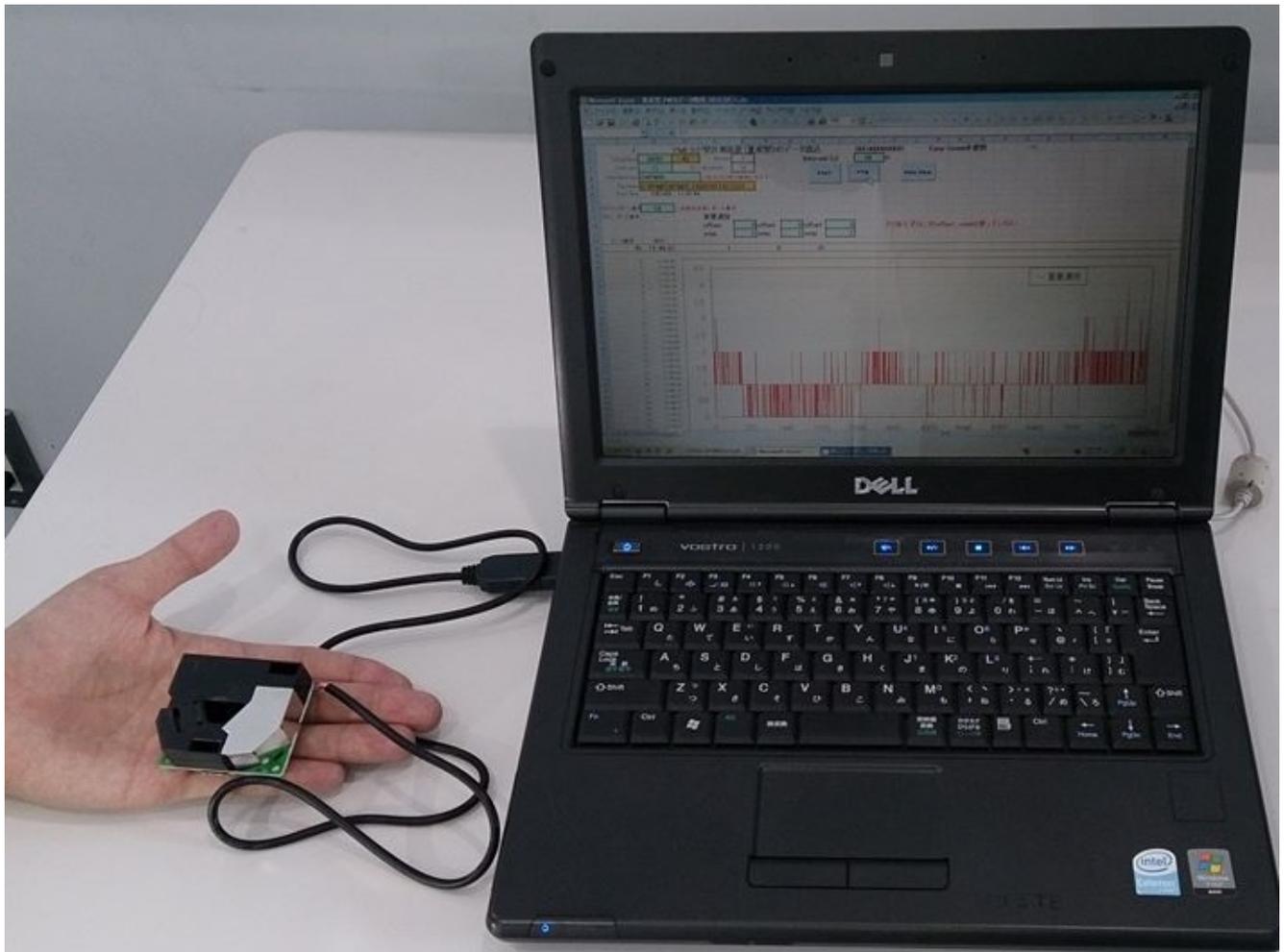
このような小型でローコストかつ簡便なPM2.5計測装置が利用可能になると、いろいろな応用の可能性が開けてくる。一つは、都市域で高密度に測定器を数多く配置して測定する応用がある。PM2.5には様々な局所的な排出源があることが予測されそれに対応した計測が可能になる。また、自動車やドローンなどの移動体に搭載し、様々な角度から大気中のPM2.5を計測することが可能になる。さらに、発展途上国でのPM2.5計測への応用があげられる。幾つかの発展途上国では、高濃度なPM2.5が大きな環境問題となり、健康影響が非常に心配されている。しかし、発展途上国の遠隔地では、安全の確保が難しく高価な機材は設置が難しい、頻繁なメンテナンスのアクセスが困難であり、さらには電力事情が悪く1日に数時間の通電しか無なく頻繁な瞬間停電があるという観測のインフラの条件がある。更には、観測条件として高い気温、雨漏り、ホコリ、虫発生、ネズミ妨害という問題がある。このような厳しい条件では高価なPM2.5計測装置での測定は困難である。今回開発した小型装置では、このような環境での測定が可能である。また、PM2.5の高濃度な地域の多点の観測は、疫学的な調査にも最適である。

発表では、開発した小型PM2.5計測器の紹介とともに、我々が開始している特性を活かした計測応用や発展途上国への展開の紹介を行う。

現在、皆様の様々で広範なアプリケーションに対応できるように、手のひらに載るPM2.5小型センサとUSBケーブルでパソコンにつなぐだけのシステムを用意している。また、センサと小型CPUを組み合わせることでUSBメモリに1年以上データを蓄積できる野外で単独で動作するシステムも用意している。本装置を使用した新たな計測応用に関して皆様の提案を受け、協力の可能性を検討したい。

キーワード：小型PM2.5計測器、機器開発、大気エアロゾル

Keywords: Compact PM2.5 sensor, Instrument development, Atmospheric aerosol



バイオマス燃焼から発生するターボール粒子  
Tar ball particles from biomass burning smoke

\*足立 光司<sup>1</sup>

\*Kouji Adachi<sup>1</sup>

1.気象研究所

1.Meteorological Research Institute

Tar ball is a spherical organic particle emitted from biomass burning and is brown carbon that influences climate. Tar ball is abundant in ambient atmosphere and sometime dominates in aged biomass burning smoke. However, its effect on climate remains uncertain because both its composition and shape, which can be determined using microscopic technique, are necessary to identify tar ball. This study uses a transmission electron microscope with an energy-dispersive X-ray spectrometer (TEM-EDS) to analyze tar balls and aims to reveal its abundance in wild biomass-burning smoke and its micro-physical properties.

The samples were collected from wild fires in North America during Biomass Burning Observation Project (BBOP) 2013 aircraft campaign. BBOP campaign is an aircraft-based field campaign to study the near-field evolution of particulate emissions from biomass burning from July to October 2013. Aerosol particles from wildfires in the Western US (Idaho, Oregon, and Washington) and from agricultural burns in the Mississippi Embayment (Arkansas) were sampled. From these samples, number fractions of tar ball were measured from TEM images.

Tar balls primarily originated from wildfires and were lack in agricultural-burning smoke. They were abundant in relatively aged smoke (>several hours from emission), and the number fractions could reach more than half of all aerosol particles with aerodynamic diameter between 100 and 700 nm. Samples with relatively high tar ball fractions were focused, and the bulk optical and chemical compositions within the smoke with many tar balls will be discussed. Abundances and optical properties of tar balls shown in this study are useful to evaluate their effects on the global climate.

キーワード：エアロゾル、透過型電子顕微鏡、気候、ターボール、バイオマス燃焼

Keywords: aerosol, Transmission electron microscope, climate, tar ball, biomass burning

## ブラックカーボン粒子の湿性除去過程の観測的研究

## Observational study of wet removal process of black carbon particles

\*森 樹大<sup>1</sup>、大畑 祥<sup>1</sup>、茂木 信宏<sup>1</sup>、小池 真<sup>1</sup>、近藤 豊<sup>2</sup>

\*Tatsuhiko Mori<sup>1</sup>, Sho Ohata<sup>1</sup>, Moteki Nobuhiro<sup>1</sup>, Makoto Koike<sup>1</sup>, Yutaka Kondo<sup>2</sup>

1.東京大学大学院理学研究科、2.国立極地研究所

1.Graduate school, Tokyo University, 2.National Institute of Polar Research

ブラックカーボン（BC）は、太陽光を吸収し大気を加熱するエアロゾルである。BCの放射強制力推定の不確実性を減らすためには、BCの空間分布の支配要因の一つである湿性除去過程を観測的に理解することが重要である。この除去過程には、BC含有粒子が雲凝結核(CCN)として作用し、雲粒を介して除去されるnucleation scavenging と落下する雨滴との衝突により除去されるimpaction scavenging がある。理論的には両者の除去効率が粒径に強く依存することが知られているが、その相対的な寄与率はこれまで観測的に検証されていない。そこで本研究では、局地的な対流性の雲に伴う夏季（2014, 2015年7～8月 東京）の降水イベントにおいて、大気と降水中のBC粒径別数濃度の同時観測を行い、両者の比率で表されるBC除去効率の粒径依存性が大気中のBCのCCN特性の粒径依存性で説明可能かどうかを調べた。BCのCCN特性は、大気中のBC含有粒子の被覆の厚さと吸湿特性を観測することにより推定した。全32回のうち29回の降水イベントにおいて、観測された除去効率の粒径依存性はCCN特性の粒径依存性で説明可能であった。これは、BCの主要な除去過程がnucleation scavenging であることを示している。残りの降水イベントでは、大粒径のBCの除去効率がCCN特性のみでは説明できず、impaction scavengingの寄与も含むと考えられる。

キーワード：ブラックカーボン、湿性除去

Keywords: Black carbon, wet deposition

## Aerosol single scattering albedo comparison between SKYNET and AERONET

\*Pradeep Khatri<sup>1</sup>, Hitoshi Irie<sup>1</sup>, Tamio Takamura<sup>1</sup>

1.Center for Environmental Remote Sensing, Chiba University

SKYNET and AERONET are two aerosol observing networks in the world. Though aerosol optical thickness (AOT) between them are reported to agree fairly well, their aerosol single scattering albedo (SSA) values have some difference. To explore the reasons behind inconsistent SSA between SKYNET and AERONET, we analyzed collocated observation data of SKYNET and AERONET of four sites, Chiba (Japan), Pune (India), Valencia (Spain), and Seoul (Korea). SKYNET and AERONET algorithms are found to produce nearly same SSAs for similarity in input data, suggesting that SSA differences between them are primarily due to quality of input data due to different calibration and/or observation protocols as well as difference in quality assurance criteria. The most plausible reason for systematically overestimated SKYNET SSAs is found to be underestimated calibration constant for sky radiances determined from the disk scan method in SKYNET, though the disk scan method is noted to produce stable wavelength dependent values in comparison to those determined from the integrating sphere used by AERONET. Aerosol optical thickness (AOT) difference between them can be the next important factor for their SSA difference, if AOTs between them are not consistent. Difference in surface albedos between SKYNET and AERONET while analyzing data can also bring SSA difference between them, but the effect of surface albedo is secondary. The aerosol non-sphericity effect is found to be less important for SSA difference between these two networks.

Keywords: aerosol, single scattering albedo, SKYNET

## 2014年及び2015年富士山で捕集したエアロゾルの個別粒子分析

Analysis of individual aerosol particles collected at the top of Mt. Fuji in 2014 and 2015

\*土井 瀬菜<sup>1</sup>、岩本 洋子<sup>1</sup>、三浦 和彦<sup>1</sup>\*Sena Doi<sup>1</sup>, Yoko Iwamoto<sup>1</sup>, Kazuhiko Miura<sup>1</sup>

1.東京理科大学

1.Tokyo University of science

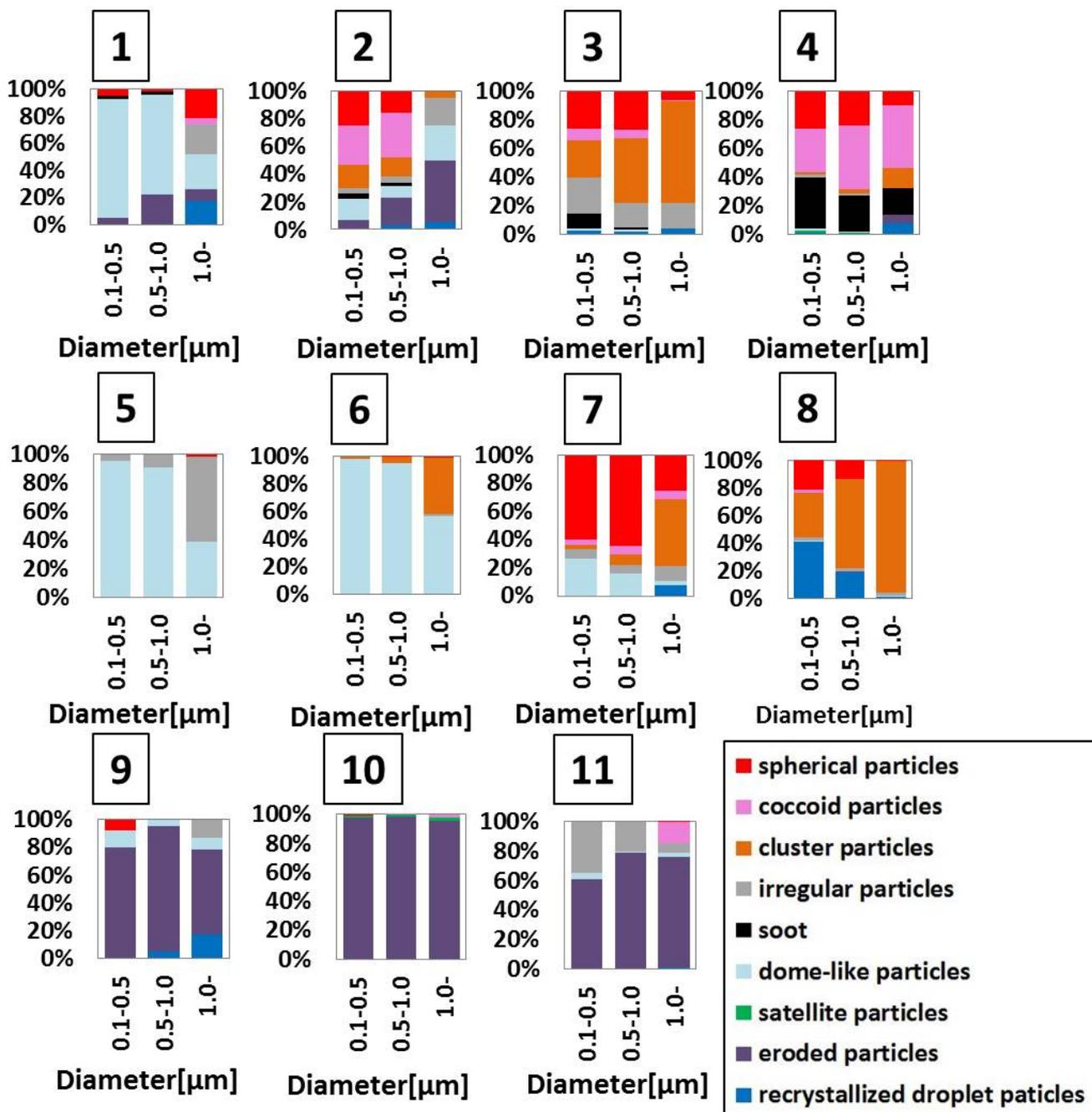
Atmospheric aerosol particles impact on climate effects by scattering and absorbing solar radiation directly, and by changing radiative properties of clouds indirectly as cloud condensation nuclei (CCN). Climate effects of atmospheric aerosol depend to a large extent on physicochemical properties of individual particles. Morphological features and mixing states of individual particles in the free troposphere are important to investigate aging of particles during long-range transport and its potential impacts on climate. To elucidate morphological features and chemical composition of individual particles according to their sources and weather conditions, we collected aerosol samples at the summit of Mt. Fuji (35.36°N, 138.73°E, 3776 m a.s.l) located in the free troposphere during summer in 2014 and 2015.

The aerosol samples were obtained using a cascade impactor (the 50 % cut-off diameters of the stages were 0.25  $\mu\text{m}$  and 1.0  $\mu\text{m}$ ) on carbon-coated collodion films for 1 hour at flow rate of about 0.55 L/min. To measure the heights of individual particles, particles were coated with Pt / Pd alloy at a shadowing angle of  $\arctan 0.5$ . Size and chemical composition of individual particles were analyzed using a transmission electron microscope (TEM) equipped with an energy-dispersive X-ray (EDX) analyzer. In this study, 11 samples were obtained and analyzed. The backward trajectories and the average relative humidity (RH) along the trajectories were computed using the HYSPLIT trajectory model ([https://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT\\_traj.php](https://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php)).

In this study, the particles were classified into 9 types (Figure1) based on their morphological features (Ueda *et al.*, 2011). Most of particles were classified as *eroded*, *dome-like* or *cluster* particles. In this study, particles classified as the *cluster* particles were included in 6 samples. The *cluster* particles were comprised of some units of *spherical* or *coccoid* particles. It is reported that the *cluster* particles are formed under low RH and rich in sulfur (Ueda. *et al.*, 2011). In this study, however the *cluster* particles were formed under high RH condition. Analysis based on backward trajectories indicates that the sizes of individual particles that constituted *cluster* particles depend on sources and weather conditions. Therefore, the formation mechanism of cluster particles has to be investigated further.

キーワード：大気エアロゾル、透過型電子顕微鏡、個別粒子分析

Keywords: Atmospheric aerosol, TEM, Individual particles analyses



**Figure. 1** Size-segregated number proportions of morphological types of particles for samples.

## 名古屋都市大気に含まれる水溶性粒子状物質の吸湿性のオフライン分析

## Off-Line Analysis of the Hygroscopicity of Water-Soluble Particulate Matter in the Urban Air of Nagoya

\*中村 優亜<sup>1</sup>、宮崎 雄三<sup>2</sup>、陳 慶彩<sup>1</sup>、持田 陸宏<sup>1</sup>\*YUUA NAKAMAMURA<sup>1</sup>, Miyazaki Yuzo<sup>2</sup>, Chen Qingcai<sup>1</sup>, Mochida Michihiro<sup>1</sup>

1.名古屋大学大学院環境学研究科、2.北海道大学低温科学研究所

1.Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, 2.Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University

Atmospheric aerosol particles are involved in the cloud formation process in the atmosphere by acting as cloud condensation nuclei (CCN). Whether the particles act as CCN are governed by the chemical composition as well as the size and the condition of the water-vapor supersaturation. The presence of water-soluble matter (WSM) in the particles is essential for the CCN activation. Because the composition of water-soluble fraction is complex in terms of the water-soluble organic matter (WSOM), it is difficult to understand the relationship between the composition of aerosol particles and their CCN activity. In this study, we investigated the hygroscopicity of the WSM and the WSOM in urban aerosols over Nagoya, based on the collection of aerosol samples on filters and the analysis of the CCN activity of the water soluble components in the laboratory. The relationship between the O/C ratio of the WSOM and their hygroscopicity was also examined.

Atmospheric aerosol particles with aerodynamic diameters smaller than  $0.95 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{0.95}$ ) were collected on filters in the Higashiyama Campus, Nagoya University, Nagoya, Japan, from 11 to 31, August 2013. Ten aerosol samples were collected, and aerosol components on the filters were extracted with water. Particles were generated by atomizing an extract solution, and they were classified by size using a differential mobility analyzer (DMA). Whereas the classified particles were counted using a condensation particle counter (CPC), CCN-active particles among the classified particles were counted using a CCN counter (CCNC). Four different water-vapor supersaturation (SS) conditions of 0.13%, 0.27%, 0.47%, 0.90% were applied to investigate the CCN activity of the particles. Activation diameters were determined from size-resolved CCN fractions, and then the hygroscopicity parameter  $\kappa$  of WSM ( $\kappa_{\text{WSM}}$ ) were calculated. The mass concentrations of WSOM in the sampled atmospheric aerosols were obtained from the analysis of WSOC using a total organic carbon analyzer and the OM/OC ratios derived from the mass spectra collected using a high resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer (HR-ToF-AMS). The hygroscopic parameter  $\kappa$  of the WSOM ( $\kappa_{\text{WSOM}}$ ) was calculated using the  $\kappa$  value of the generated particles and the chemical composition data. Two different methods, i.e., a regression-extrapolation method and a Zdanovskii, Stokes, and Robinson (ZSR) method for respective samples, were used to obtain the  $\kappa_{\text{WSOM}}$  values.

The  $\kappa_{\text{WSM}}$  ranged from 0.34 to 0.51 with a mean of 0.44. The  $\kappa_{\text{WSOM}}$  calculated from the regression-extrapolation method were in the range from 0.23 to 0.28 for four respective SS conditions. From the ZSR method for respective samples, the  $\kappa_{\text{WSOM}}$  were calculated to be on average 0.16 - 0.28. Whereas no clear relationship was observed for the  $\kappa_{\text{WSOM}}$  derived from the regression-extrapolation method and the SS conditions, the higher the SS condition was, the higher the  $\kappa_{\text{WSOM}}$  derived from the ZSR method for respective sample was. Further investigation about the cause of the difference of the  $\kappa_{\text{WSOM}}$  derived from these two methods is necessary. In the analysis of the studied ten aerosol samples, no clear relationship between the O/C ratio and the  $\kappa_{\text{WSOM}}$  was found ( $r: -0.21$ ).



## 太平洋とその縁辺海で得られた海洋性エアロゾルの個別粒子分析

Individual particle analysis of marine aerosols collected over the Pacific Ocean and its marginal seas

\*吉末 百花<sup>1</sup>、岩本 洋子<sup>1</sup>、足立 光司<sup>2</sup>、加藤 俊吾<sup>3</sup>、三浦 和彦<sup>1</sup>、植松 光夫<sup>4</sup>

\*Momoka Yoshizue<sup>1</sup>, Yoko Iwamoto<sup>1</sup>, Kouji Adachi<sup>2</sup>, Shungo Kato<sup>3</sup>, Kazuhiko Miura<sup>1</sup>, Mitsuo Uematsu<sup>4</sup>

1.東京理科大学理学部第一部物理学科、2.気象研究所、3.首都大学東京都市環境学部、4.東京大学大気海洋研究所

1.Department of Physics, Faculty of Science Division I, Tokyo University of Science,

2.Meteorological Research Institute, 3.Faculty of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University, 4.Atmosphere and Ocean Research Institute, The University of Tokyo

海洋表面の波しぶきから発生した海塩粒子は、大気中の硫酸、硝酸、メタンスルホン酸 (MSA) などの酸性物質と反応して変質する。これらの酸性物質として、人為起源、海洋生物起源の硫化ジメチル (DMS)、火山起源のものが存在する。海塩粒子と反応した酸性物質は海塩粒子に取り込まれ海洋に沈着するため、大気中の寿命が短くなり雲核となりにくい。従って、海塩粒子が豊富に存在する環境では、雲による地球の冷却効果は予想よりも小さいと考えられる。本研究では、南北太平洋で捕集したエアロゾル粒子について個別粒子分析を行い、海塩粒子の変質度合の海域による違いを明らかにした。また、変質の原因となる酸性物質の起源を考察した。

試料採取は、学術研究船白鳳丸KH-13-7 航海 (2013/12/11~2014/2/12) とKH-14-3 Leg2 航海 (2014/7/17~8/11) において行った。捕集した個々のエアロゾル粒子について、透過型電子顕微鏡を用いた形態観察と、エネルギー分散型X線分析器を用いた元素分析を行った。

ほとんどの海域において、変質していない海塩粒子が分析対象粒子のうち80%以上を占めるものの、グアム島近海で得られたサンプルは硫酸塩が85%以上を占めていた。グアム島近海では、アジア大陸を經由した気塊が到達していることや、ラドン濃度や粒子数濃度も高いことから、大陸由来の汚染気塊の影響があったと考えられる。また、アリューシャン列島近海で得られたサンプルには硫酸塩と変質海塩が多く含まれていた。Na、Cl、Sの相対重量比をプロットした三角ダイヤグラムより、海塩粒子は硫酸もしくはDMSの酸化によって生成されるMSAによる変質を受けていたことが分かった。また、この硫酸の起源は、生物起源の他にカムチャッカ半島から輸送された火山起源物質の可能性が示唆された。

キーワード：海洋大気エアロゾル、海塩、硫酸塩、火山、硫化ジメチル、メタンスルホン酸

Keywords: marine atmospheric aerosol, sea-salt, sulfate, volcano, dimethyl sulfide, methanesulfonic acid

2011年夏季関東地域を対象とした大気質モデルによる二次大気汚染物質の再現性の評価  
Evaluation of performance of simulated secondary air pollutants by using air quality models for the Kanto area in summer 2011

\*山地 一代<sup>1</sup>、上出 広和<sup>1</sup>、茶谷 聡<sup>2</sup>、速水 洋<sup>3</sup>、嶋寺 光<sup>4</sup>

\*Kazuyo Yamaji<sup>1</sup>, Hirokazu Uede<sup>1</sup>, Satoru Chatani<sup>2</sup>, Hiroshi Hayami<sup>3</sup>, Hikari Shimadera<sup>4</sup>

1.神戸大学、2.国立環境研究所、3.電力中央研究所、4.大阪大学

1.Kobe University, 2.NIES, 3.CRIEPI, 4.Osaka University

Emissions and concentrations of primary atmospheric pollutants (eg. NO<sub>x</sub> and VOCs) have been decreased in the Kanto area owing to conduct their emission regulations. Nevertheless, atmospheric pollutants such as particulate matters (PM) with aerodynamic diameter less than 2.5 μm (PM<sub>2.5</sub>) and photochemical oxidants (O<sub>x</sub>) have still remained high concentration levels and their air quality standards of Japan have not been attained at most monitoring stations (Ministry of the Environment of Japan (MOE), 2015). For forming effective air pollution control strategies, currently, we raise expectations for applying air quality models reproducing complicated physical and chemical processes of both of primary and secondary pollutants.

The urban air quality model inter comparison study in Japan (UMICS) was started to improve performances of air quality models (eg. Chatani et al., 2014, Shimadera et al., 2014). UMICS showed some critical problems immanent in the air quality models. For example, the models tended to overestimate NO<sub>3</sub><sup>-</sup> but to underestimate OA, although simulated PM<sub>2.5</sub> concentrations were reasonable with comparing to observations at Kanto area (Shimadera et al., 2014). In terms of O<sub>3</sub>, the models reproduced well the diurnal and inter-diurnal variations in the O<sub>3</sub> concentrations at most observational stations in Kanto area but tended to overestimate nighttime O<sub>3</sub> and to underestimate daytime O<sub>3</sub> at several observational stations (Morino et al., 2010), therefore these models might have a risk failing to predict some of high pollution events.

In order to find the causes of discrepancies between the simulated and observed concentrations of secondary pollutants, constituents of PM<sub>2.5</sub> and O<sub>3</sub>, in this study, air quality simulations were performed using the Weather Research and Forecasting (WRF) model for a meteorological model and the Community Multi-scale Air Quality (CMAQ) model system for a chemical transport model under the following different model settings. Meteorological analysis data (FNL/NCEP and MSM/JMA) with both different temporal and spatial resolutions were used as for input data of meteorological simulations by the WRF model, respectively. Additionally, the updated JEI-DB (JATOP Emission Inventory Data Base) was used for input emission information for the CMAQ model. Performances of these models under different settings were evaluated by comparing with observed concentrations (O<sub>3</sub>, PM<sub>2.5</sub>, and constituents of PM<sub>2.5</sub>) of secondary pollutants at Kanto area, which were provided by UMICS and MOE. These results are also compared with the previous studies (eg. Shimadera et al., 2014).

キーワード：大気質モデル、二次汚染物質、都市大気

Keywords: Air quality model, secondary pollutants, Urban Air quality

## 二次元ビン法を用いた全球エアロゾルモデルの開発

## Development of a global aerosol model using a two dimensional bin method

\*松井 仁志<sup>1,2,3</sup>、大島 長<sup>4</sup>\*Hitoshi MATSUI<sup>1,2,3</sup>, Naga Oshima<sup>4</sup>

1.名古屋大学、2.コーネル大学、3.海洋研究開発機構、4.気象研究所

1.Nagoya University, 2.Cornell University, 3.Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology,

4.Meteorological Research Institute

エアロゾルの放射や雲・降水過程を介した気候影響評価の不確定性幅は依然として非常に大きく、気候変動予測において大きな不確定要因の1つとなっている。エアロゾルの気候影響を精度良く推定するためには、エアロゾルの質量濃度だけではなく、従来のモデルでは十分に表現されてこなかった数濃度・粒径分布や個々の粒子の化学組成（混合状態）といった情報も必要になる。これまでの我々の研究では、これらの情報を直接表現できる二次元ビン法を用いたエアロゾルモデルATRAS (Aerosol Two-dimensional bin module for foRmation and Aging Simulation) を開発し、領域3次元モデルWRF-chem (Weather Research and Forecasting model with chemistry) への導入・検証・適用を行ってきた。そして、これまでのモデルでは十分に推定できなかったエアロゾルの微物理・化学特性の様々なパラメータを計算することで、このような詳細なエアロゾルモデルの重要性・必要性を示してきた [Matsui et al., 2014; Matsui, 2016a, 2016b]。本研究では、この二次元ビン法を用いたエアロゾルモデルを大幅に改良し、全球気候モデルCAM5 (Community Atmospheric Model version 5) への導入・計算・検証を行った。

二次元ビン表現を用いた全球エアロゾルモデルの開発にあたっては、モデルの計算コストという観点が非常に重要になる。領域モデルでは限られた領域（例えば東アジア域）について短期間（数週間～数年程度）の計算を行う一方、全球モデルでは地球全体について長期間（数年～数千年程度）の計算が必要になる。そこで、ATRASモデルの精度を維持しつつ表現を簡略化した新たなボックスモデルの開発を行った。エアロゾルの微物理・化学過程に関する全てのプロセスのソースコードを全面的に見直すとともに、二次元ビン表現で必要となるエアロゾルの変数の数を減らすことで計算コストを大幅に削減した。これらの変更によって、エアロゾルの数濃度・粒径分布・混合状態の計算精度を維持しつつ、領域モデルで使用しているATRASモデルに比べてエアロゾルプロセスの計算コストが1/10程度となるボックスモデルを開発した。

このボックスモデルを全球モデルCAM5へ導入し、5年間のテスト計算を行った。CAM5に導入されている既存のエアロゾルモデルMAM (Modal Aerosol Module) との比較やエアロゾル観測との比較を行い、導入したエアロゾルモデルが概ね良好なパフォーマンスを示すことを確認した。また、詳細なエアロゾルモデルを用いることによって初めて表現できるエアロゾルのパラメータを計算し、その空間分布などを調べた。

発表では、ボックスモデルの概要・結果を示すとともに、全球エアロゾルモデル計算についてMAMや観測との比較、感度実験の結果などを紹介したい。

## 参考文献:

Matsui, H. et al. (2014), *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 10315-10331.Matsui, H. (2016a), *J. Geophys. Res. Atmos.*, 121, doi:10.1002/2015JD023998.Matsui, H. (2016b), *J. Geophys. Res. Atmos.*, 121, doi:10.1002/2015JD023999.

キーワード：エアロゾル、全球エアロゾルモデル、二次元ビンモデル、数濃度、粒径分布、混合状態

Keywords: Aerosol, Global aerosol model, Two-dimensional bin model, Number concentration, Size distribution, Mixing state

衛星観測・全球化学輸送モデルによるホルムアルデヒドの全球収支とBVOCsエミッション量の推定  
Estimating global budget of formaldehyde and BVOCs emission using satellite observations  
and global chemistry transport model

\*須藤 健悟<sup>1,2</sup>、磯野 結貴<sup>1</sup>、伊藤 昭彦<sup>3,2</sup>、宮崎 和幸<sup>2</sup>

\*Kengo Sudo<sup>1,2</sup>, Yuki Isono<sup>1</sup>, Akihiko Ito<sup>3,2</sup>, Kazuyuki Miyazaki<sup>2</sup>

1.名古屋大学大学院環境学研究科地球環境科学専攻、2.海洋研究開発機構、3.国立環境研究所

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

本研究では、大気中のホルムアルデヒド (HCHO) の全球分布・収支に着目し、全球化学気候モデルによる大気化学シミュレーションと衛星観測データを用いて、植物起源VOCs (BVOCs) の全球エミッション量やメタン酸化量の推定を試みた。ホルムアルデヒドは主に大気中のメタン (CH<sub>4</sub>) や揮発性有機化合物 (VOCs) の酸化によって生成される物質であるため、ホルムアルデヒドの全球分布・収支からCH<sub>4</sub>濃度やVOCsのエミッション量を推定することができる。本研究で用いたモデルは大気化学モデルCHASER (MIROC-ESM版) であり、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) の生成が考慮されている。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、BVOCsのエミッションについては、陸域生態系・微量ガス交換モデルVISIT(Ito, 2008)やMEGAN (Guenther et al., 2006) による推定値 (2000-2012年対象) を基準データとして使用した。本研究では、まず、全球平均HCHOカラム濃度について、OMI衛星観測とモデル実験の比較により、BVOCsのエミッション量を推定した。この結果、主要なBVOCsであるイソプレンの全球エミッション量は 300~400 TgC yr<sup>-1</sup> と推定され、既存の推定値 (VISIT, MEGAN) (>500 TgC yr<sup>-1</sup>) は過大評価である可能性が示唆された。全球のHCHO生成量への寄与は、メタン酸化からの生成が最も大きく (約66%)、BVOCsによる生成寄与は21% (イソプレンエミッション量を400TgC yr<sup>-1</sup>とした場合)、産業・バイオマス燃焼からのVOCsの寄与は13%であった。一方OMI衛星観測により推定される全球平均HCHOに対するメタン酸化の寄与は約71%であり、イソプレンの全球エミッション量が300 TgC yr<sup>-1</sup>以下である可能性や、人為起源VOCsのエミッション量が現状では過大評価である可能性も示された。

キーワード：植物起源有機化合物、イソプレン、ホルムアルデヒド、OMI衛星観測、化学輸送モデル

Keywords: BVOCs, Isoprene, Formaldehyde, OMI satellite observation, Chemistry-transport model

## 植物圏における大気水素の消費に寄与する微生物群の発見と生態学的特性の解明

## Contribution of plant-associated microorganisms as global sinks of atmospheric hydrogen

\*菅野 学<sup>1</sup>、Philippe Constant<sup>2</sup>、玉木 秀幸<sup>1</sup>、鎌形 洋一<sup>1</sup>\*Manabu Kanno<sup>1</sup>, Philippe Constant<sup>2</sup>, Hideyuki Tamaki<sup>1</sup>, Yoichi Kamagata<sup>1</sup>

1.国立研究開発法人産業技術総合研究所、2.Centre INRS-Institut Armand-Frappier, Canada

1.National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2.Centre INRS-Institut Armand-Frappier, Canada

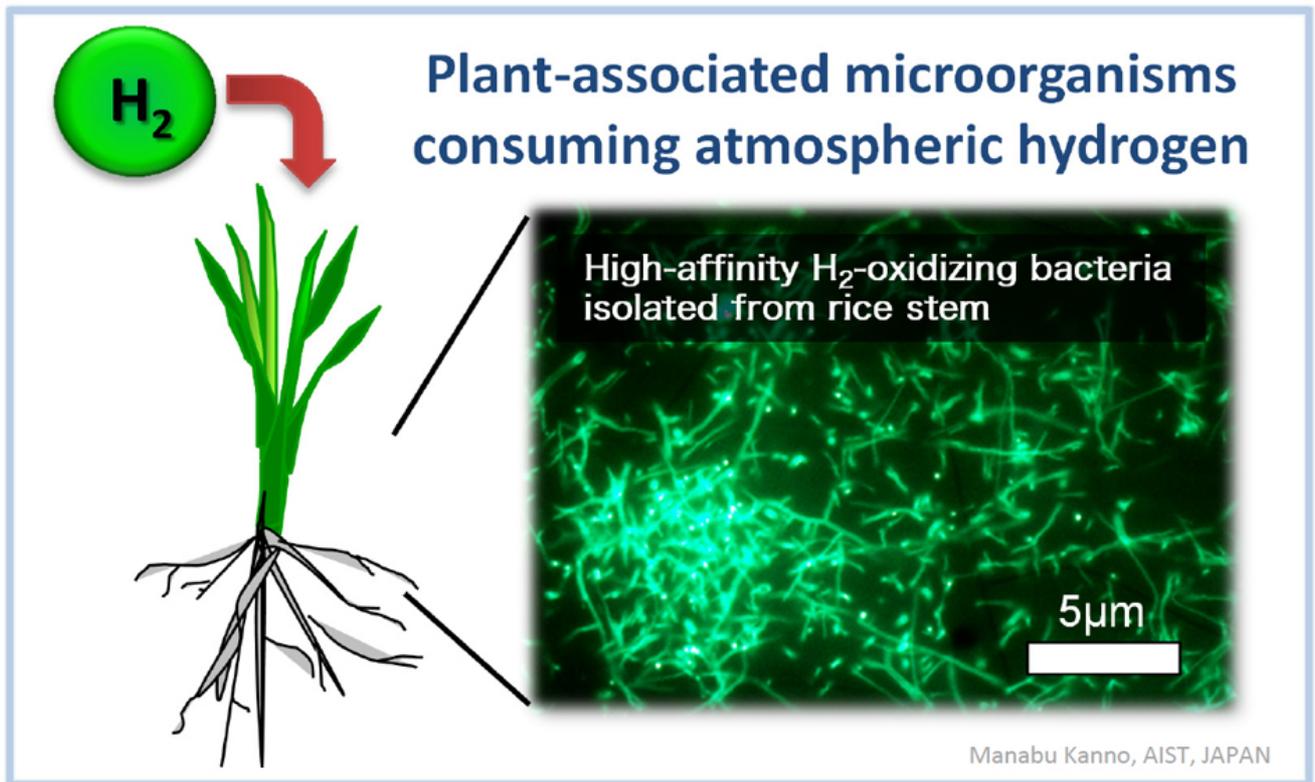
水素は、大気中に約0.530 ppmv存在する還元性ガスであり、対流圏の水素の約80%（年間0.4-0.9億トン）は陸地表層に取り込まれることが観測されている。将来の水素エネルギー社会の到来に伴う大気中の水素濃度の上昇は、メタン寿命の拡大やオゾン層の破壊を引き起こすと懸念されているが、水素がどのようにして陸地表層に取り込まれるかについてはよく分かっていない。近年になって、大気濃度レベルの希薄な水素を酸化する能力を有する微生物群（高親和性水素酸化細菌）が土壌から発見され、土壌表面における大気水素の消費に主要な役割を担う可能性が示唆された。一方で、地球上の陸地表層の50%以上を占める植物圏においては、トリチウムを用いた大気水素の取り込みが観測されているものの、それを担う微生物については明らかとなっていない。そこで、本研究では、植物表面および体内において大気濃度レベルの水素を消費しうる微生物群を探索し、その生態学的特性を解明することを目的とした。

まず、高親和性水素酸化細菌の環境分布範囲や存在量、系統的多様性といった生態学的特性を調べるために、マーカー遺伝子である高親和性水素酸化酵素をコードする *hhyL* 遺伝子を用いて、野生植物を対象とした解析を行った。供試したナズナ、シロイヌナズナ、イネ、ネギ、セイダカアワダチソウ、クローバーの6種の野生植物の全てから多様な *hhyL* 遺伝子（総42）が得られ、高親和性水素酸化細菌は環境中の植物に広く存在することが示唆された。また、単位重量あたりの *hhyL* 遺伝子の検出数は、植物と土壌で同等であった。次に、シロイヌナズナおよびイネ体内から分離した145株から、*hhyL* 遺伝子を有する7株の *Streptomyces* 属細菌を獲得した。獲得した微生物株が実際に大気水素を酸化しうるかを、微量還元性ガス分析計（RGD）を用いて試験した。その結果、7株全てが大気濃度よりもさらに低い濃度まで水素を酸化することを確認した。さらに、獲得した微生物株が植物の原位置で大気水素の消費能を示すかを検証するために、無菌土耕栽培したシロイヌナズナおよびイネに分離株を接種した。微生物特異的な蛍光可視化技術によって、接種4週間後に植物表面および植物体内への微生物の局在が確認された。微生物が共生した植物では、 $1079-3472 \text{ pmol g}_{(dw)}^{-1} \text{ h}^{-1}$  の水素酸化活性が見られ、これはトリチウムで観測された報告値と同等であった。無菌栽培した植物単独では水素の減少が全く見られないことから、微生物が植物の原位置で水素を消費していることが示された。微生物1細胞あたりの水素酸化活性は土壌と植物で同等であり、土壌圏だけでなく植物圏に棲息する微生物も大気水素の消費に寄与していることが明らかとなった。

本研究によって、植物圏における大気中の水素の取り込みに関わる微生物群の存在が初めて明らかとされた。地球上には草本植物約640億トン、木本植物約7360億トンの膨大なバイオマスが存在するが、これら植物に高親和性水素酸化細菌が普遍的に存在していると仮定した場合、微生物の地球規模での大気水素循環への寄与は多大なものと推測される。今後、植物や土壌に住む微生物群の生態学的情報と、フィールドでの水素フラックスの観測情報の統合により、水素循環の包括的な理解が期待される。

キーワード：生物地球化学、微生物生態学、大気水素フラックス、植生地

Keywords: biogeochemistry, microbial ecology, tropospheric H<sub>2</sub> cycle, vegetation



## 三酸素同位体組成を指標に用いた大気中ガス状亜硝酸の起源推定

Estimating secondary formation of atmospheric HONO using triple oxygen isotopes as tracers

\*中川 書子<sup>1</sup>、中根 令以<sup>1</sup>、角皆 潤<sup>1</sup>、須藤 健悟<sup>1</sup>、野口 泉<sup>2</sup>、山口 高志<sup>2</sup>\*Fumiko Nakagawa<sup>1</sup>, Ray Nakane<sup>1</sup>, Urumu Tsunogai<sup>1</sup>, Kengo Sudo<sup>1</sup>, Izumi Noguchi<sup>2</sup>, Takashi Yamaguchi<sup>2</sup>

1.名古屋大学大学院環境学研究科、2.北海道立総合研究機構 環境科学研究センター

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の三酸素同位体組成 ( $\Delta^{17}O$ 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との混合比の定量を試みた。「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 $\Delta^{17}O$ 値は対流圏 $O_3$  ( $\Delta^{17}O = +30 \pm 10\%$ 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、 $\Delta^{17}O$ 値が0%と考えられる。従って、大気中のHONOの $\Delta^{17}O$ 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。

大気観測は、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、月に一度の頻度で行った。HONO試料の捕集は、野口ら (2007) が開発したフィルターパック法を用いて行い、吸引速度は10 L/min、捕集期間は一週間という条件で行った。HONOの $\Delta^{17}O$ 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 $\Delta^{17}O$ 値を定量した。また、大気中のHONO濃度は、イオンクロマトグラフ法で定量した。札幌におけるHONOの $\Delta^{17}O$ 値は+6.9から+10.7%の間であり、年間を通してほとんど一定であった。また、昼は夜よりも有意に高い $\Delta^{17}O$ 値を示した。「二次生成」由来のHONOの割合は、それぞれ日平均：約34±2%，昼：66±8%，夜：21±2%であった。このことから、札幌のHONOの主要な発生源は「直接排出」由来であることが示唆された。

キーワード：HONO、三酸素同位体組成、二次生成、直接排出、大気

Keywords: HONO, tripple oxygen isotopes, secondary formation, direct emission, atmosphere