

# イソプレンと一酸化窒素の混合気体試料に対するオゾン反応性全量計の応答特性

## Response of total ozone reactivity analyzer to mixture of gaseous isoprene and NO

\*松本 淳<sup>1</sup>、Sommariva Roberto<sup>2</sup>

\*Jun Matsumoto<sup>1</sup>、Roberto Sommariva<sup>2</sup>

1. 早稲田大学人間科学学術院、2. バーミンガム大学

1. Faculty of Human Sciences, Waseda University, 2. School of Geography, Earth and Environmental Sciences, University of Birmingham

生物起源揮発性有機化合物 BVOCs は、対流圏オゾン  $O_3$  や二次有機エアロゾル SOA の前駆体として注目されている。多くの BVOCs は分子内に C=C 二重結合を持つため、 $O_3$  に対する反応性を有する。発表者はこれまでに、BVOCs 包括把握のためのオゾン反応性全量  $R_{O_3}$  ( $k_i[VOC_i]$  の総和) の測定装置を構築してきた [1-4]。BVOCs 試料の  $R_{O_3}$  は、BVOCs のオゾン反応に伴うオゾン減少量を高精度に測定することで決定できる。これまでの研究の結果、 $R_{O_3}$  全量計の検出下限  $6.3 \times 10^{-5} s^{-1}$  を実現した ( $S/N=3$ , 60-s 平均値, 反応時間 50 s) [4]。本測定装置を実大気などの多成分混合試料の測定に用いるには、装置特性を詳細に検証する必要がある。たとえば、一酸化窒素 NO はさまざまな大気試料中に有意に含まれるうえ、オゾン反応が速いため、オゾン反応性測定に対する NO の寄与は無視できない。Mogensen ら [5] は、森林大気に関するモデル計算研究において、オゾン反応性に対する NO の寄与の重大性を示している。一般には、大気試料中の NO 濃度は化学発光法 NO 計により容易に測定可能である。したがって、NO 濃度に対する  $R_{O_3}$  全量計の応答特性を十分に把握しておくことで、NO 濃度の測定結果を用いて  $R_{O_3}$  測定結果に占める NO+ $O_3$  反応の寄与を決定し、 $R_{O_3}$  に占める BVOCs+ $O_3$  の寄与を正しく定量できるようになる。本研究では、イソプレン標準試料と NO 標準試料の混合ガス試料を用意して、これに対する  $R_{O_3}$  計の応答特性を調べる実験を試みて、BVOCs 試料に対する NO の標準添加法による  $R_{O_3}$  への NO 寄与分の決定の可能性について検証した。実験の結果、イソプレン標準試料 (A) および NO を添加した試料 (B, C, D) について NO 濃度に対するオゾン反応性  $R_{O_3}$  の実測値をプロットしたところ、Fig.1 を得た。図に示すように、NO 添加イソプレン試料 (B, C, D) に関する回帰直線の y 切片は、NO 添加前のイソプレン標準試料 (A) と完全に一致した。NO 標準添加法による  $R_{O_3}$  測定値に占める NO と BVOCs の寄与の切り分けが十分に妥当であることを、実験的に確認した。すなわち、BVOCs 試料の  $R_{O_3}$  を測定するとき、実大気など共存 NO が無視できない場合には、NO 濃度も測りつつ、濃度既知 NO 試料を混合する標準添加  $R_{O_3}$  測定も実施すればよいことがわかった。今後は、実際の森林大気や植物放出試料の  $R_{O_3}$  測定に NO 標準添加法を用いる試みが重要となろう。

[1] Matsumoto, J., AGU Fall Meeting 2011, USA, A51A-0232 (2011).

[2] Matsumoto, J., Aerosol Air Qual. Res., 14, 197-206 (2014).

[3] Matsumoto, J., 1st OH Reactivity Specialists Uniting Meeting, Germany (2014).

[4] Matsumoto, J., Chem. Lett., 45, 1102-1104 (2016).

[5] Mogensen et al., Atmos. Chem. Phys., 15, 3909-3932 (2015).

キーワード：生物起源揮発性有機化合物、窒素酸化物、標準添加法

Keywords: biogenic VOCs, nitrogen oxides, standard addition method

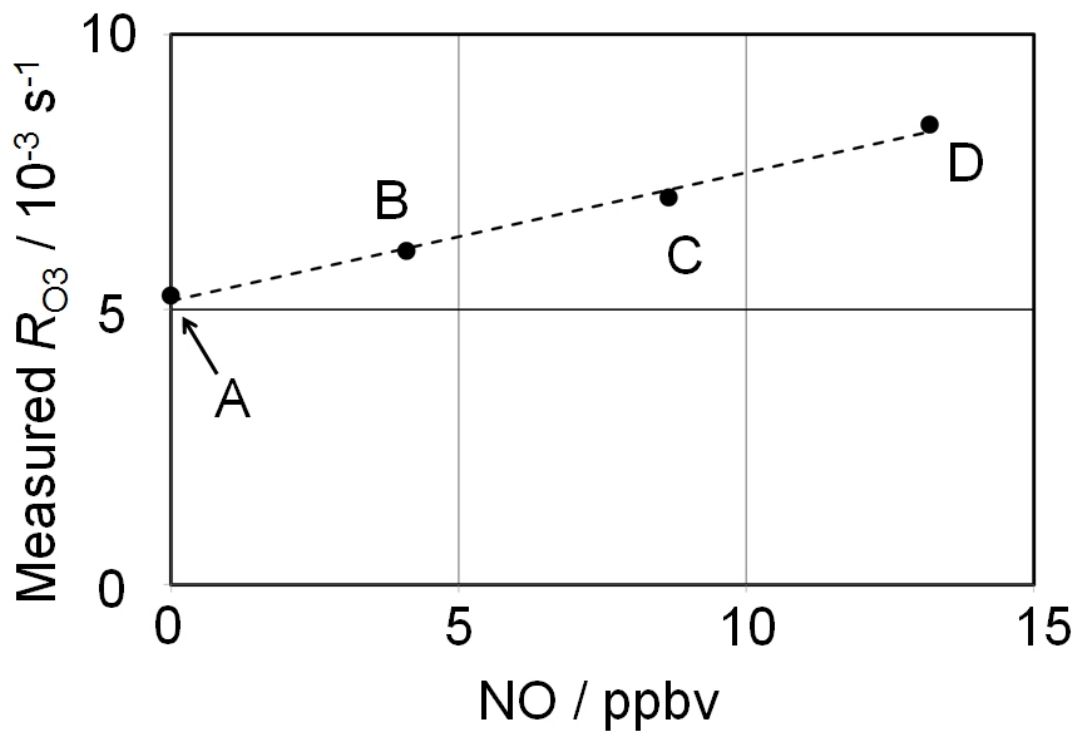


Fig.1 Observed relationship between NO mixing ratio and measured ozone reactivity.

A: isoprene standard sample. B, C, D: NO-added isoprene samples.

Regression line (dashed line): slope  $2.3 \times 10^{-4} s^{-1} ppbv^{-1}$ , intercept  $5.2 \times 10^{-3} s^{-1}$ .

## 波照間島および落石岬で観測された大気中N<sub>2</sub>O濃度のトレンド、季節変動、および短期変動の解析

### Analyses of trends, seasonal variations, and short-term variations of atmospheric N<sub>2</sub>O concentrations observed at Hateruma Island and Cape Ochi-ishi

\*遠嶋 康徳<sup>1</sup>、勝又 啓一<sup>1</sup>、町田 敏暢<sup>1</sup>、石島 健太郎<sup>2</sup>

\*Yasunori Tohjima<sup>1</sup>, Keiichi Katsumata<sup>1</sup>, Toshinobu Machida<sup>1</sup>, Kentaro Ishijima<sup>2</sup>

1. 国立環境研究所、2. 国立海洋研究開発機構

1. National Institute for Environmental Studies, 2. Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

Nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) is one of the important anthropogenic greenhouse gas in the atmosphere, having a GWP 265 times that of CO<sub>2</sub> for a 100-year timescale. To enhance understanding of the global N<sub>2</sub>O cycle, the National Institute of Environmental Studies (NIES) has been carrying out in-situ observations of the atmospheric N<sub>2</sub>O at Hateruma Island (HAT; lat. 24.1°N, long. 123.8°E) since March 1996 and at Cape Ochi-ishi (COI; lat. 43.2°N, long. 145.5°E) since June 1999 by using gas chromatographic systems. In this study, the trends, the seasonal variations, and the synoptic-scale variations of the atmospheric N<sub>2</sub>O observed at both sites are examined. The N<sub>2</sub>O concentrations at both sites steadily increased at an almost same rate of about 0.8 ppb/yr. Although the interannual variations in the growth rates seem to be rather small, relatively large increasing rates larger than 1.1 ppb/yr were observed for HAT in 1999-2000 and for HAT and COI in 2014-2015. The average seasonal cycles show the maxima in April for both sites and the minima in July for HAT and in September for COI. The peak-to-peak amplitudes of the average seasonal cycles are about 0.5 ppb and 0.8 ppb for HAT and COI, respectively. It should be noted that the seasonal amplitude for HAT seems to increase temporally at a rate of 0.012±0.007 ppb/yr (p=0.1) although that for COI doesn't show a significant long-term change. In addition to the seasonal variations, synoptic scale variations are often observed especially at HAT during a period from November to March, when the polluted air masses are predominantly transported from the continental regions. The standard deviations of the detrended and deseasonalized time series of N<sub>2</sub>O for the winter 5-month period for HAT show significant temporal increase. The EDGAR inventory estimation (v4.2, FT2012) shows that the anthropogenic N<sub>2</sub>O emissions from China increase about 40% during 1996-2012. Therefore, the increasing trends in the amplitudes of the seasonal and short-term variations at HAT may reflect the anthropogenic emission increase in China.

キーワード：大気中N<sub>2</sub>O、温室効果ガス、季節変動、短期変動

Keywords: atmospheric N<sub>2</sub>O, greenhouse gas, seasonal variation, short-term variation

## Short-term variations of N<sub>2</sub>O and CO mixing ratios observed at suburb of Sendai from November to December 2016

\*稲飯 洋一<sup>1</sup>、李 偉<sup>1</sup>、奈良 英樹<sup>2</sup>、森本 真司<sup>1</sup>、青木 周司<sup>1</sup>

\*Yoichi Inai<sup>1</sup>, Wei Li<sup>1</sup>, Hideki Nara<sup>2</sup>, Shinji Morimoto<sup>1</sup>, Shuji Aoki<sup>1</sup>

1. 東北大学、2. 国立環境研究所

1. Tohoku Univ., 2. NIES

Nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) is one of the most important greenhouse gas, and carbon monoxide (CO) has a significant role in atmospheric chemistry through reactions with hydroxyl radical (OH) in the atmosphere. The both gases are released from anthropogenic and natural origins and should be monitored with high accuracy to understand their dynamics. Atmospheric N<sub>2</sub>O and CO mixing ratios over Aoba-yama, suburb of Sendai, Japan had been observed from November to December 2016 by a continuous measurement system for N<sub>2</sub>O and CO, that was a newly developed in Tohoku University using Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy (OA-ICOS). The baseline mixing ratios of N<sub>2</sub>O and CO mixing ratios were ~331 ppb and ~150 ppb, respectively, during the measurement period. Further, short-term and sporadic increases of N<sub>2</sub>O and CO were also frequently observed. By means of meteorological analyses including backward trajectory calculations, those short-term variations are interpreted as being affected by local emissions near the observation site in some cases, or by regional-scale transport of air masses in other cases. The overall tendency for trajectories suggests that air masses transported from northeast China have relatively low mixing ratios of N<sub>2</sub>O and CO, while those from near Japan have relatively high mixing ratios of them.

キーワード：一酸化二窒素 一酸化炭素、流跡線解析、輸送、下部対流圏、北東アジア

Keywords: N<sub>2</sub>O CO, trajectory analysis, transport, lower troposphere, northeast Asia

## Real-time measurement of atmospheric carbon monoxide combined with mid-infrared wavelength modulation spectroscopy

\*橋本 知加良<sup>1</sup>、戸野倉 賢一<sup>1</sup>

\*Chikara Hashimoto<sup>1</sup>, Kenichi Tonokura<sup>1</sup>

1. 東京大学大学院

1. Graduate School of Frontier Science, University of Tokyo

Carbon monoxide (CO) is emitted from incomplete combustion of fossil fuels and biomass. It affects the concentration of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> through the reactions with hydroxyl radicals. The major method of the measurements of CO is NDIR. This method is highly sensitive and highly stable. There are a lot of data of the concentration of CO measured with NDIR, but they show only hourly average. In this study, we observed CO concentration in the atmosphere with a mid-IR laser absorption spectrometer that uses a 4.69 μm quantum cascade laser with wavelength modulation spectroscopy (WMS).

The absorption line for the measurements of CO was at 2131.63 cm<sup>-1</sup>. The laser was scanned at 1.10 Hz. The beam was collimated with CaF<sub>2</sub> lens and introduced into the cell. The optical path length was 29.91 m. The signal from a photodetector was processed by the lock-in amplifier.

To assess signal stability and detection limit, 1.02 ppm CO gas was introduced into the WMS system. The precision (1 σ) of the measurement for 7 hours was 4.18 %.

For the measurement of the detection limit of this instrument, we collected the signal of different CO mixing ratio and made the calibration curve. From the slope and the averaged baseline deviation, the detection limit (SNR = 2) was found to be 10 ppb.

Measurements of outside air were conducted on the Kashiwa campus of The University of Tokyo over February 8-11, 2017. During the measurements of ambient air, the calibration was performed every 6-9 hours.

Outside air measurements were conducted over February 8-11, 2017. The CO mixing ratio during the measurements ranged from 0.11 ppm to 0.60 ppm. In the daytime of February 10, the wind blew from northwest. There are no big industrial areas in that direction. So the CO concentration was low and steady. There are some spikes in CO concentration. These may be attributed to cars passing near the observation point.

We performed in situ measurements of CO mixing ratios in ambient air with a near-IR laser absorption spectrometer using WMS. We successfully detected CO mixing ratio change in the ambient air instantly.

## Continuous measurement of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> concentration from a tower network (JR-STATION) over Siberia

\*笹川 基樹<sup>1</sup>、町田 敏暢<sup>1</sup>、伊藤 昭彦<sup>1</sup>、津田 憲次<sup>2</sup>、Arshinov Mikhail<sup>3</sup>、Davydov Denis<sup>3</sup>、Fofonov Alexandrov<sup>3</sup>

\*Motoki Sasakawa<sup>1</sup>, Toshinobu Machida<sup>1</sup>, Akihiko Ito<sup>1</sup>, Noritsugu Tsuda<sup>2</sup>, Mikhail Arshinov<sup>3</sup>, Denis Davydov<sup>3</sup>, Alexandrov Fofonov<sup>3</sup>

1. 国立環境研究所、2. 地球・人間環境フォーラム、3. V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics, Russian Academy of Sciences

1. NIES National Institute of Environmental Studies, 2. Global Environmental Forum, 3. V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics, Russian Academy of Sciences

Continuous measurements of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> concentration have been carried out with a tower network in Siberia (JR-STATION: Japan–Russia Siberian Tall Tower Inland Observation Network) in order to study the spatial and temporal variations of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> and estimate the distribution of the flux over this vast area (Sasakawa *et al.*, 2010, 2012, 2013) where only a few atmospheric investigations were made.

The JR-STATION consists of 6 towers (Figure) located at Berezhovka (BRZ) since 2002, at Karasevov (KRS) since 2004, at Demyanskoe (DEM) and Noyabrsk (NOY) since 2005, at Azovo (AZV) since 2007, and at Vaganovo (VGN) since 2008. Air samples taken at two heights (5-85 m) on each tower were analyzed with an NDIR (LI-COR, LI-820) for CO<sub>2</sub> and a SnO<sub>2</sub> semiconductor sensor (Suto *et al.*, 2010) for CH<sub>4</sub> after passing through the line with a glass water trap, a Nafion membrane dryer (PERMA PURE, MD-050-72F-2), and a magnesium perchlorate. Measurement precision was ±0.3 ppm for CO<sub>2</sub> and ±5 ppb for CH<sub>4</sub>.

We will discuss the long-term variations in CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> observed with the present system. From the year of 2015, we installed a Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS; Picarro inc.) at KRS, DEM, and NOY. We thus validate the recent data with the data by the CRDSs.

### References

Sasakawa, M. *et al.*, *Tellus* **62B**, 403-416, 2010.

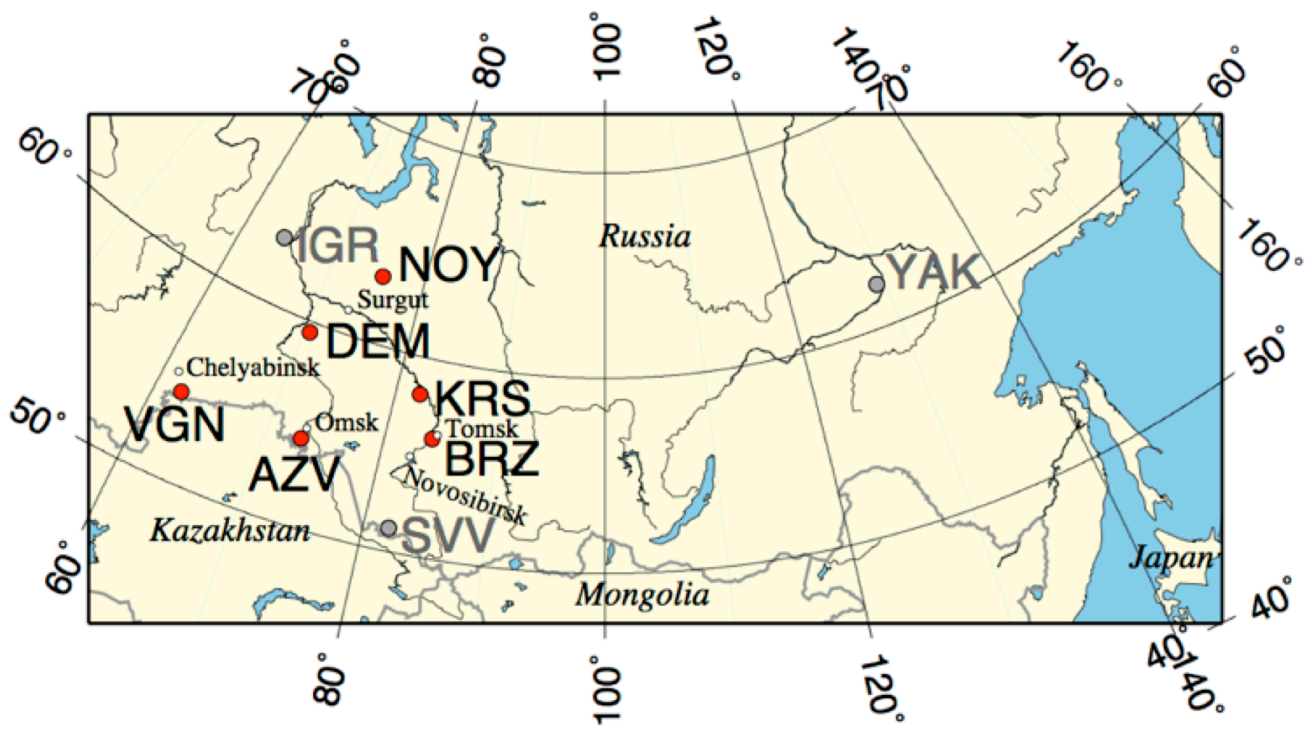
Sasakawa, M. *et al.*, *Tellus* **64B**, doi:10.3402/tellusb.v64i0.17514, 2012.

Sasakawa, M. *et al.*, *J. Geophys. Res.* **118**, 1-10, doi:10.1002/jgrd.50755, 2013.

Suto, H. *et al.*, *J. Atmos. Ocean. Tech.* **27**, 1175-1184, 2010.

キーワード：二酸化炭素、メタン、タワー観測、西シベリア低地帯

Keywords: Carbon Dioxide, Methane, Tower measurement, West Siberian Lowland



## Estimating vertical fluxes of ozone within the atmospheric boundary layer

\*Sergey Borisovich Belan<sup>1</sup>, Pavel Antokhin<sup>1</sup>, Ol'ga Antokhina<sup>1</sup>, Mikhail Arshinov<sup>1</sup>, Boris Belan<sup>1</sup>, Denis Davydov<sup>1</sup>, Alexsei P<sup>2</sup>, Denis Savkin<sup>1</sup>, Tatyana Sklyadneva<sup>1</sup>, G Tolmachev<sup>1</sup>

1. V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics Russian Academy of Sciences, Siberian Branch, 2. Institute of Computational Mathematics and Mathematical Geophysics SB RAS

Investigation of the vertical distribution of ozone within the atmospheric boundary layer (ABL) was carried out by use of AN-2 light aircraft as a research platform. Vertical fluxes of ozone and their direction from the ground to the free-tropospheric level were calculated based on the in situ measurement data. Research flights have been performed over the greenhouse gas monitoring station located in a background area (56.1–56.4 N, 84.2–84.8 E) in the vicinity of abandoned village of Berezorechka (West Siberia). The schedule of diurnal flights was as follows: the first one just after the sunrise; the second one at noon; the third one 2-3 hours after noon, when a well-developed turbulence is observed; and the last one just before the sunset. A total of 10 diurnal cycles of measurements were undertaken. Analysis of the obtained data showed that the rate of ozone influx from upper layers of the atmosphere is 3-10 times less than the ozone production rate in the ABL. Average rate of ozone influx from the free troposphere was about  $1 \text{ mg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ , but ozone production rate in the ABL was about  $5 \text{ mg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ , so the major part of ozone is formed by photochemical reactions that occur within the ABL and only 20 % of its content is determined by the influx from the free troposphere. The vertical profiles of the ozone fluxes have shown that their maximum values are observed at heights from 200 to 600 m AGL. The height of the maximum depends on the season: in winter it is lower than 200-300 m, and in summer the maximum is observed at 500-600 m. The value of the ozone flux maximum also depends on the season and varies from  $1 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  in winter to  $4.2 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  in spring.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant No 17-05-00374).

Keywords: Atmosphere, Ozon, Distribution



# THE RELATIONSHIP BETWEEN OZONE FORMATION AND AIR TEMPERATURE IN THE ATMOSPHERIC SURFACE LAYER

\*Sergey Borisovich Belan<sup>1</sup>, Mikhail Arshinov<sup>1</sup>, Boris Belan<sup>1</sup>, Denis Savkin<sup>1</sup>, Gennadii Tolmachev<sup>1</sup>

1. V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics Russian Academy of Sciences, Siberian Branch

Studying the formation and dynamics of ozone in the atmosphere is important due to several reasons. First, the contribution of tropospheric ozone to the global greenhouse effect is only slightly less than that of water vapor, carbon dioxide, and methane. Second, tropospheric ozone acts as a strong poison that has negative effects on human health, animals, and vegetation. Third, being a potent oxidizer, ozone destroys almost all materials, including platinum group metals and compounds. Fourthly, ozone is formed in situ from precursors as a result of photochemical processes, but not emitted into the atmosphere by any industrial enterprises directly.

In this work, we present some results of the study aimed at the revealing relationship between ozone formation rate and surface air temperature in the background atmosphere. It has been found that this relationship is nonlinear. Analysis of the possible reasons showed that the nonlinear character of this relationship may be due to a nonlinear increase in the reaction constants versus air temperature and a quadratic increase in the concentration of hydrocarbons with increasing temperature.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant No 17-05-00374).

Keywords: Atmosphere, Ozon, Temperature

## Characteristics of atmospheric wave-induced laminae observed by ozonesonde at the southern tip of South America

\*大山 博史<sup>1</sup>、水野 亮<sup>1</sup>、Zamorano Félix<sup>2</sup>、杉田 考史<sup>3</sup>、秋吉 英治<sup>3</sup>、Wolfram Elian<sup>4</sup>、Salvador Jacobo<sup>4</sup>、Carbajal Benitez Gerardo<sup>5</sup>

\*Hirofumi Ohyama<sup>1</sup>, Akira Mizuno<sup>1</sup>, Félix Zamorano<sup>2</sup>, Takafumi Sugita<sup>3</sup>, Hideharu Akiyoshi<sup>3</sup>, Elian Wolfram<sup>4</sup>, Jacobo Salvador<sup>4</sup>, Gerardo Carbajal Benitez<sup>5</sup>

1. 名古屋大学、2. University of Magallanes、3. 国立環境研究所、4. Laser Application and Research Center、5. National Meteorological Service

1. Nagoya University, 2. University of Magallanes, 3. National Institute for Environmental Studies, 4. Laser Application and Research Center, 5. National Meteorological Service

We have performed ozonesonde measurements at Punta Arenas (53.14°S, 70.88°W) in Chile and Río Gallegos (51.61°S, 69.29°W) in Argentina since 2014 to investigate vertical structures in the edge region of polar vortex as well as to validate ozone profiles measured by a differential absorption lidar and a millimeter-wave radiometer located at Río Gallegos. In such a southern part of South America (Patagonia area), the National Meteorological Service of Argentina also has made regular ozonesonde measurements at Ushuaia (54.85°S, 68.31°W) in Argentina since 2008. In these ozone concentration profiles, small-scale fluctuations of the ozone volume mixing ratio with a layer of a few kilometers are frequently found. The lamina structure is formed by vertical displacement of isopleths due to gravity waves and by isentropic advection of a filament of vortex air due to Rossby wave breakings. In the Patagonia area, notable gravity waves are generated on the leeward of the Andes. The polar vortex could contribute to both the generation of the gravity waves by a spontaneous adjustment mechanism and the formation of large meridional ozone gradient associated with lamina due to the horizontal advection. To distinguish between the effects of the vertical displacement and the horizontal advection, we investigated correlation between the ozone and potential temperature fluctuations [Pierce and Grant, GRL, 1998; Thompson et al., JGR, 2011], which were obtained by applying a high-pass filter of 3 km to the ozone and temperature profiles. Monthly fractions of the ozone fluctuation resulting from the gravity waves and Rossby waves were derived for the altitude ranges of tropopause height to 15 km, 15–20 km, and 20–25 km. Additionally, we investigated the effects of the ozone fluctuation on total ozone column for the outer side, the edge region, and the inner side of the polar vortex.

キーワード：オゾン、成層圏、重力波、ロスビー波

Keywords: Ozone, Stratosphere, Gravity wave, Rossby wave

## Comparison of ozone profiles from DIAL, MLS, and chemical transport model simulations over Río Gallegos, Argentina in the 2009 spring

\*杉田 考史<sup>1</sup>、秋吉 英治<sup>1</sup>、大山 博史<sup>2</sup>、Wolfram Elian<sup>3</sup>、Salvador Jacobo<sup>3</sup>、水野 亮<sup>2</sup>  
\*Takafumi Sugita<sup>1</sup>, Hideharu Akiyoshi<sup>1</sup>, Hirofumi Ohyama<sup>2</sup>, Elian Wolfram<sup>3</sup>, Jacobo Salvador<sup>3</sup>, Akira Mizuno<sup>2</sup>

1. 国立環境研究所、2. 名古屋大学、3. レーザー応用研究センター/UNIDEF

1. National Institute for Environmental Studies, 2. Nagoya Univ., 3. Laser Application Research Center, UNIDEF

This paper evaluates the agreement of ozone profiles from the ground-based Differential Absorption Lidar (DIAL), the satellite-borne Aura Microwave Limb Sounder (MLS), and the 3-D chemical transport model simulations (CTM) over the South Patagonian Atmospheric Observatory (OAPA, 51.6°S, 69.3°W) in Río Gallegos, Argentina for the period from September to November 2009. We focus on this period, because a persistent ozone decrease for three weeks was found over the area around the southern tip in South America. Such the long-lasting decrease over the area was unusual (e.g., de Laat et al., GRL, 2010; Wolfram et al., Ann. Geophys., 2012). To compare the ozone profiles from DIAL with MLS retrievals, the averaging kernel matrix of MLS and the a priori profiles are used for converting the high-resolution DIAL profiles to the retrieval pressure levels of MLS. The comparison was done for pressure levels between 86 hPa and 5 hPa with the coincidence criteria of <500 km spatially and <24 hrs temporally. CTM used here incorporates a chemical module into MIROC3.2-GCM using horizontal winds and temperature nudged toward ERA-Interim data (e.g., Akiyoshi et al., JGR, 2016). The result shows a good agreement between DIAL and MLS with mean differences of  $\pm 0.1$  ppmv ( $n=180$ ), except for the 86 hPa level. CTM also agrees to DIAL with the mean differences of  $\pm 0.3$  ppmv ( $n=23$ ) between 56 hPa and 10 hPa. The root-mean-square differences increase with increasing altitudes from  $\sim 0.5$  ppmv at the 32-56 hPa levels to 1.3 ppmv at the 5 hPa level for both the two comparisons. Both of the two comparisons give mean differences of 0.5 to 0.7 ppmv at the 83 hPa level. It seems that DIAL tends to underestimate the ozone values only for this lower altitude region or some small scale differences in the ozone field cause the biases.

This research was supported by Science and Technology Research Partnership for Sustainable Development (SATREPS), Japan Science and Technology Agency (JST)/Japan International Cooperation Agency (JICA).

キーワード：成層圏、オゾン、DIAL、MLS、MIROC、化学輸送モデル

Keywords: stratosphere, ozone, DIAL, MLS, MIROC, CTM

## 北海道陸別観測所高分解能フーリエ変換型赤外分光器による対流圏・成層圏微量成分の長期観測

### A long-term monitoring of trace gases in troposphere and stratosphere retrieved from high-resolution FTIR measurements at Rikubetsu in Hokkaido, Japan

\*長浜 智生<sup>1</sup>、森野 勇<sup>2</sup>、砂田 知基<sup>1</sup>

\*Tomoo Nagahama<sup>1</sup>, Isamu Morino<sup>2</sup>, Kazuki Sunada<sup>1</sup>

1. 名古屋大学宇宙地球環境研究所、2. 国立環境研究所

1. Institute for Space-Earth Environmental Research, Nagoya University, 2. National Institute for Environmental Studies

名古屋大学宇宙地球環境研究所は1995年に北海道陸別町(43.46°N, 143.77°E, 380 m a.s.l.)に高分解能フーリエ変換型赤外分光器(FTIR)(Bruker IFS120M)を、2014年には同地に国立環境研究所が高分解能FTIR(Bruker IFS120/5HR)を設置し、大気微量分子による太陽光吸収スペクトルの観測を共同して行っている。観測は波長2~15 mmの領域で行い、 $0.0035\text{ cm}^{-1}$ の波数分解能でスペクトルを取得している。これまでに私たちは解析ソフトウェアSFIT4(version 0.944)を用い、大気組成変化モニタリングネットワーク赤外線グループ(NDACC/IRWG)で標準化された解析パラメータを適用して対流圏・成層圏微量成分の高度分布解析を行った。高度グリッドや微量成分の初期推定値等の解析パラメータの標準化により、各NDACC観測地点間での解析精度を均一化し、全球での微量成分のトレンド解析やモデル等のデータとの比較を容易にすることが目的である。解析の補助データとして、気温・気圧分布はNCEP再解析データ、水蒸気以外の微量分子の初期推定値としてWACCM V6による1980~2020年の40年予測計算の2000年における年平均値を用い、水蒸気については観測スペクトルを用いて事前に高度分布解析を行い、それを初期推定値として他の大気微量成分解析に用いた。これまでに11種( $\text{O}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{ClONO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{CCl}_4$ )の微量分子についてカラム全量及び高度分布の解析を進め、1995年から2016年までの時間変動を得た。各微量分子の長期変動に着目すると、成層圏 $\text{O}_3$ カラム量には明瞭なトレンドの変化は見られないのに対し、対流圏 $\text{O}_3$ カラム量には2000年代以降、有意な減少が見られた。また2000年代以降に $\text{HCl}$ や $\text{ClONO}_2$ のカラム量が減少トレンドを示すなど、概ね全球的な傾向と一致していることがわかった。

発表ではこれらの要因について議論するとともに、得られた微量成分ごとの時間変動の特徴等について報告する。

キーワード：大気組成、赤外分光観測、長期トレンド

Keywords: Atmospheric composition, Infrared spectroscopy, Trends

## 2015年初冬に北海道陸別で観測されたCOカラム平均混合比 (XCO) の急増イベントの原因解析

### Detection and analysis of the short-term increases of column-averaged dry air mole fraction of CO (XCO) observed at Rikubetsu, Hokkaido in 2015 early winter

\*砂田 知基<sup>1</sup>、長浜 智生<sup>2</sup>、森野 勇<sup>3</sup>

\*Kazuki Sunada<sup>1</sup>, Tomoo Nagahama<sup>2</sup>, Isamu Morino<sup>3</sup>

1. 名古屋大学理学研究科 宇宙地球環境研究所、2. 名古屋大学宇宙地球環境研究所、3. 国立環境研究所

1. Institute for Space-Earth Environmental Research, Nagoya University, 2. ISEE, Nagoya University, 3. National Institute for Environmental Studies

国立環境研究所では2014年から北海道陸別町 (43.46°N, 143.77°E, 380 m a.s.l) に設置した高分解能 FTIR (Bruker IFS120/5HR) を用いて、全量炭素カラム観測ネットワーク (Total Carbon Column Observing Network, TCCON) として近赤外域での太陽光吸収スペクトル観測を行い、大気中微量成分 (CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、COなど) のカラム平均混合比を求めている。これまでの観測から各微量成分の様々な時間変動が得られているが、我々はデータの中でCOカラム平均混合比 (XCO) が短期間に増減するイベントに着目した。特に、2015年初冬にはXCOが11月13日に増加し始め、30日に季節平均値の約4.5倍となり、12月9日に季節平均値に戻るといった増加・減少が見られた。このときCO<sub>2</sub> (XCO<sub>2</sub>) やCH<sub>4</sub> (XCH<sub>4</sub>) にも同じような変動が見られることから、燃焼起源の気塊の流入の影響が推測された。

そこで我々は、この変動が見られる期間について流跡線解析を行った。解析にはFLEXPART (Stohl et al. 2005) を用い、気象場データにNCEP CFSv2-6時間解析データを使用した。それぞれの日において1km、5km、7kmの高度で2週間の後方流跡線計算を行うと、中国東北部からの影響と遠方からの影響が示唆される結果が得られた。そこでこれら結果をもとに、MODISによるhotspotデータから後方流跡線から推定されるCOの放出場所と日時の範囲のものをすべて取り出し、領域ごとにそれからの前方流跡線計算を行った。計算の結果、中国東北部起源のCOの流入がその他遠方の影響の約10倍大きいことがわかり、観測されたXCOの急増は中国東北部の燃焼起源の気塊流入によることが確認できた。

発表では、流跡線解析の詳細とともに観測期間中に見られる他の急増イベント例との比較、他の微量成分変動との関連について議論する。

キーワード：近赤外域太陽吸収スペクトル、対流圏一酸化炭素、流跡線解析

Keywords: near-infrared solar absorption spectra, tropospheric carbon monoxide, trajectory analysis

# FTIRで観測されたつくばにおけるエタンの近年の増加およびその後の減少

## Recent increase and subsequent decrease of the total column of ethane observed with FTIR at Tsukuba

\*村田 功<sup>1</sup>、中島 英彰<sup>2</sup>、森野 勇<sup>2</sup>

\*Isao Murata<sup>1</sup>, Hideaki Nakajima<sup>2</sup>, Isamu Morino<sup>2</sup>

1. 東北大学大学院環境科学研究科、2. 国立環境研究所

1. Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University, 2. National 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月より大気微量成分の地上観測を行っている。今回は昨年に引き続いてC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>カラム全量の経年変化を報告する。C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>はCH<sub>4</sub>に次いで多く存在する炭化水素類であり、化学反応過程も類似した部分が多い。そのため、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>がCH<sub>4</sub>の濃度に影響することによる間接的な温室効果がある。また、汚染大気中のオゾン生成に寄与する他、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の酸化過程で生成するアセトアルデヒド(CH<sub>3</sub>CHO)とNO<sub>2</sub>から Peroxyacetyl nitrate(PAN)が生成され、これが窒素酸化物の長距離輸送に寄与することから、越境大気汚染にも寄与する。発生源は天然ガス、バイオ燃料、バイオマス燃焼等人為起源が主であり、そのため地表付近の濃度は北半球では数ppbv程度である一方、南半球では数百pptvといった値が報告されている。

FTIR観測の国際的グループであるNDACC/IRWGではこのようなC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の変動要因を解明するため、世界各地のFTIR観測の結果を総合して解析することになり、我々もつくばの観測結果を提供している。解析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SFIT4を使用し、Franco et al., [2015]と同様のパラメータで行っている。ただし、解析に用いる波数領域は3 μm付近の①2976.66 - 2977.059 cm<sup>-1</sup>と②2983.20 - 2983.50 cm<sup>-1</sup>のふたつで、Franco et al. [2015]で用いているもう一つの領域③2986.45 - 2986.85 cm<sup>-1</sup>は用いない。これは③の領域にはH<sub>2</sub>Oの強い吸収線があり、日本のような高湿度地域では解析に適さないためである。

解析は2001年5月-2016年12月について行い、日平均したカラム全量の経年変化を調べたところ、2001-2008年の期間では若干の減少傾向(-0.4%/year程度)であったものが2009-2013年にかけて増加(2.2%/year程度)し、2014-2016年に再び減少(-0.6%/year程度)する様子が見られた。原因に関してはまだ調査中であるが、2014年以降の減少については原油価格の下落に伴う原油生産量の増加がC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の発生源である天然ガスやバイオ燃料の生産量の減少を招き、その結果C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の発生量が減少した、といったことが影響しているようである。

キーワード：フーリエ変換型分光計、温室効果気体、エタン

Keywords: FTIR, Greenhouse Gas, ethane

# MAX-DOASによって観測された九州の二酸化硫黄濃度変動の要因解析

## Causes leading to enhancements in sulfur dioxide concentration observed by MAX-DOAS in Kyusyu

\*奥崎 昂也<sup>1</sup>、入江 仁士<sup>2</sup>

\*Takaya Okuzaki<sup>1</sup>, Hitoshi Irie<sup>2</sup>

1. 千葉大学大学院融合科学研究科、2. 千葉大学環境リモートセンシング研究センター

1. Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba University, 2. Center for Environmental Remote Sensing, Chiba University

代表的な大気汚染物質のひとつである二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)は、酸性雨やエアロゾルの前駆気体としての役割を通じて、人体や生態系、気象などに影響を及ぼすため、その濃度変動の要因を解明することは重要である。これまでSO<sub>2</sub>の観測は主に地表濃度に焦点が当てられ実施されてきたが、これをエアロゾルの予測モデルへのデータ同化等の応用研究に利用する上では空間代表性に留意する必要がある。そのような背景の下、本研究では、アジア大陸からの長距離輸送や火山ガスなど様々な影響を受けることが考えられる九州地方(福岡県春日市)において多軸差分吸収分光法(Multi-Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy : MAX-DOAS)と呼ばれる地上リモートセンシング手法による連続観測を行った。波長域310-320nmの測定スペクトルをDOAS法で解析し、高度0-1km層内のSO<sub>2</sub>平均濃度を水平スケール10km程度で導出した。はじめに、2014年7-8月において日最大値が5ppbvを超える日を高濃度日の基準にしたところ、7日間を特定することができた。これらの日を対象にバックトラジェクトリー解析を行ったところ、火山起源と大陸起源の2つのケースに分類することができ、火山起源については阿蘇山および桜島、大陸起源については中国や韓国からの長距離輸送の影響が示唆された。この結果を踏まえ、解析対象期間を2014年1月-2016年9月に延ばして、火山起源および大陸起源の影響について定量的な解析を行った。この期間の日最大値の平均値は3.3ppbv、日最大値の中央値は2.1ppbvであった。まずは火山起源の影響について、空気塊が火山を通過したと判断する範囲の大きさを変えた場合で日最大値の平均値の比較を行ったところ、火口中心近くを通過してきたほうが高濃度を示すという傾向が見られた。阿蘇山の影響を受けた場合の日最大値の平均値は約6ppbv、桜島は約4ppbvであり、阿蘇山の影響の大きさが示唆された。次に大陸起源の影響について、日最大値の平均値と、中国・韓国上空での空気塊の滞留時間および中国・韓国から輸送されてくるまでの時間の長さとの関係についてそれぞれ比較を行ったが、相関は見られなかった。また、大陸からの空気塊が到達した日における日最大値の平均値は約2.4ppbvであった。都市部周辺からの空気塊が到達した場合を見ても同様の結果であった。これらの結果より、九州において大陸の影響は火山の影響よりも小さいことが示唆された。本講演では2016年10月8日に発生した阿蘇山の爆発的噴火の影響についての考察も含め、解析対象期間をさらに延ばした結果の議論を行う。

キーワード：二酸化硫黄、MAX-DOAS、火山

Keywords: SO<sub>2</sub>, MAX-DOAS, volcano

## GOSAT/TANSO-FTS SWIRバンド、TIRバンド及びNICAM-TMの温室効果ガス気柱平均濃度データの比較解析

### Comparisons of column-averaged dry-air mole fractions of greenhouse gases among GOSAT/TANSO-FTS SWIR, TIR, and NICAM-TM data

\*八田 寛道<sup>1</sup>、齋藤 尚子<sup>2</sup>、丹羽 洋介<sup>3</sup>、今須 良一<sup>4</sup>、塩見 慶<sup>5</sup>、吉田 幸生<sup>6</sup>

\*Hiromichi Hatta<sup>1</sup>, Naoko Saitoh<sup>2</sup>, Yosuke Niwa<sup>3</sup>, Ryoichi Imasu<sup>4</sup>, Kei Shiomi<sup>5</sup>, Yukio Yoshida<sup>6</sup>

1. 千葉大学大学院融合科学研究科、2. 千葉大学環境リモートセンシング研究センター、3. 気象庁気象研究所、4. 東京大学大気海洋研究所、5. 宇宙航空研究開発機構、6. 国立環境研究所

1. Chiba university Graduate School of Advanced Integration Science, 2. Center for Environmental Remote Sensing, Chiba University, 3. Meteorological Research Institute, 4. Atmosphere and Ocean research Institute, 5. Japan Aerospace Exploration Agency, 6. National Institute for Environmental Studies

GOSAT (Greenhouse gases Observing SATellite) は2009年1月23日に打ち上げられた温室効果ガス観測技術衛星であり、GOSAT搭載のTANSO-FTS (Thermal And Near infrared Sensor for carbon Observation - Fourier Transform Spectrometer) の熱赤外 (TIR) バンドから二酸化炭素及びメタンの鉛直濃度分布が、短波長赤外 (SWIR) バンドから気柱平均濃度 $X_{CO_2}$ 及び $X_{CH_4}$ が導出できる[Saitoh et al., 2009; Yoshida et al., 2011]。本研究では、GOSATのTIRバンドから導出された二酸化炭素及びメタンの鉛直濃度分布データ (Version 1) [Saitoh et al., 2016]から $X_{CO_2}$ 、 $X_{CH_4}$ を計算し、SWIRバンドの $X_{CO_2}$ 、 $X_{CH_4}$ データ (Version 2.21) 及び大気輸送モデルNICAM-TM (Nonhydrostatic ICosahedral Atmospheric Model-based Transport Model) [Niwa et al., 2011]の $X_{CO_2}$ データと比較し、それぞれのデータの特徴を調べた。なお、航空機観測データとの比較に基づいて評価されたTIRバンドの二酸化炭素データのバイアスを補正した上で $X_{CO_2}$ を計算した。

TANSO-FTSのTIRバンドとSWIRバンドの $X_{CO_2}$ データ、TANSO-FTSの濃度導出の際の先験情報 (アプリオリ) であるNIES-TM05モデル[Saeki et al., 2013]の $X_{CO_2}$ データ、NICAM-TMの $X_{CO_2}$ データについて、濃度緯度分布の比較を行った。TIRバンドの $X_{CO_2}$ は、サハラ砂漠地域を除く北半球陸域ではSWIRバンドの $X_{CO_2}$ より若干小さく、逆に南半球陸域では若干高い傾向が見られた。サハラ砂漠地域においては、TIRバンドの昼間の $X_{CO_2}$ データがSWIRバンド及びNICAM-TMの $X_{CO_2}$ データよりも極端に低い値を取っていることから、昼間のTIRバンドのリトリバル処理時に設定しているサハラ砂漠地域での地表面パラメータに問題があることが示唆された。一方、地上に強いソースがないハワイ周辺では、TIRバンドとSWIRバンドの $X_{CO_2}$ データが1%以内で一致していた。

キーワード : GOSAT,  $X_{CO_2}$ ,  $X_{CH_4}$

Keywords: GOSAT,  $X_{CO_2}$ ,  $X_{CH_4}$



# GOSAT/TANSO-FTS TIR スペクトルを用いた地表面温度及び地表面射出率の同時推定

## Simultaneous estimate of surface temperature and surface emissivity from GOSAT/TANSO-FTS TIR spectra

\*板津 智之<sup>1</sup>、齋藤 尚子<sup>3</sup>、今須 良一<sup>2</sup>、塩見 慶<sup>4</sup>、久世 暁彦<sup>4</sup>

\*TOMOYUKI ITATSU<sup>1</sup>, Naoko Saitoh<sup>3</sup>, Ryoichi Imasu<sup>2</sup>, Kei Shiomi<sup>4</sup>, Akihiko Kuze<sup>4</sup>

1. 千葉大学 大学院 融合科学研究科、2. 東京大学大気海洋研究所、3. 千葉大学環境リモートセンシング研究センター、4. 宇宙航空研究開発機構

1. Chiba University Graduate School of Advanced Integration Science, 2. Atmosphere and Ocean Research Institute, The University of Tokyo, 3. Center for Environmental Remote Sensing, 4. Japan Aerospace Exploration Agency

温室効果ガス観測技術衛星GOSAT (Greenhouse gases Observing SATellite) に搭載されているTANSO-FTS (Thermal And Near infrared Sensor for carbon Observation -Fourier Transform Spectrometer) は、短波長赤外バンド及び熱赤外 (TIR) バンドで二酸化炭素とメタンのカラム量と鉛直濃度分布を観測することができる[Yoshida et al., 2011; Saitoh et al., 2009]。TIRバンドのスペクトルから気体濃度を導出する際、地表面パラメータの誤差は気体濃度の導出精度を悪化させることがわかっている[Saitoh et al., 2009]。そこで、本研究では、TANSO-FTSのTIRスペクトルから地表面射出率及び地表面温度の同時推定を試みた。まず初めに、地表面射出率の波長依存性が相対的に小さいことを利用してAIRS (Atmospheric Infrared Sounder) の高波長分解能観測スペクトルから地表面パラメータの同時推定を試みた先行研究 [松井・森山, 2008] に従って、TANSO-FTSのTIRスペクトルから地表面パラメータを同時推定する手法を検討した。さらに、TANSO-FTSのTIRバンドの実観測スペクトルに開発した手法を適用した。本研究では、地表面射出率の特徴が比較的わかっている海面に注目し、推定手法の有効性を調査した。

800 cm<sup>-1</sup>から1000 cm<sup>-1</sup>の理論スペクトルから、連続吸収を考慮していない場合の大気の透過率が0.95以上となる波数チャンネルを「スムーズパート」とし、このチャンネルセットをもとに地表面パラメータの推定を行った。初めに、中緯度の海上のTANSO-FTSのTIRバンドの観測スペクトルについて、地表面温度幅を286 Kから310 Kとし、その範囲内で1 K刻みで地表面温度を変えていき、最も地表面射出率が波長方向に滑らかになる地表面温度を算出した。その結果、地表面温度は294 Kとなり、観測地点の海面温度 (293.4 K) と近い値を示した。また、同時推定された900 cm<sup>-1</sup>における地表面射出率は0.97となり、Aster Spectral Libraryの海水射出率0.99と近い値となった。

さらに、開発した手法を2013年1月1-3日の海上 (10-20°N, 160-170°E) の複数のTIRバンドの観測スペクトルに適用した。我々の手法で導出した地表面温度と近傍のMODISの海面温度を比較したところ、両者の差が小さい観測地点では同時導出された地表面射出率はAster Spectral Libraryの海水射出率と概ね近い値になった。しかし、地表面温度と海面温度に大きな差が見られる観測地点では、同時導出された地表面射出率も海水射出率から大きな隔たりが見られた。講演では、導出結果の精度評価、他の季節・領域での推定結果、地表面パラメータを導出する際の各種パラメータを変更した際の導出結果への影響についても報告する予定である。

キーワード : GOSAT、熱赤外バンド、地表面温度、地表面射出率

Keywords: GOSAT, thermal infrared band, surface temperature, surface emissivity

## Size-dependent wildfire occurrences in the boreal Eurasia and driving factors

\*Chunmao Zhu<sup>1</sup>, Yugo Kanaya<sup>1</sup>, Hideki Kobayashi<sup>1</sup>, Masahiko Saito<sup>1</sup>

1. Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology

Large areas are burned every year in the boreal Eurasia. Pollutants emitted from fires in the Boreal Eurasia could be transported to the Arctic and the consequential deposition could accelerate the Arctic warming. However, there are so far limited knowledges on the wildfire pattern in the boreal Eurasia and the causes. Our purposes are to clarify the temporal and spatial pattern of wildfire and to investigate the factors affecting wildfire occurrence in the boreal Eurasia during 2005-2014.

Focusing on a domain in 50–75°N, 30–180°E, we divided the boreal Eurasia into 15 sub-regions and investigated the wildfire occurrences based on the Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer MCD64A1 burned area product. Lands were burned mainly (96%) in >100ha size, although with large small fires (<100ha) counts (58%). Interannually, large land losses (>30 million hectares) occurred in 2008, 2010, 2012 and 2014 over the whole domain. Seasonally, wildfires occurred since April, peaked in July to August, and continued until October. Spatially, six high fire-prone regions were identified locating at the southwestern Russia, Kazakhstan, southwest Siberia, central Siberia, eastern Siberia and the Far East. Furthermore, we investigated the relations of burned area with climatic indices such as temperature, precipitation and soil drought index (Palmer Drought Severity Index, PDSI) in each sub-region. It was found that the burned area in southwest Russia, Kazakhstan, west Siberia had positive relation with temperature ( $p < 0.05$ ). On the other hand, burned area had negative relations with precipitation and PDSI ( $p < 0.05$ ) in most of the fire-prone regions. These results indicate that wildfire occurrence were fostered by the dry soil and air conditions. Furthermore, burned area is likely related to snow melting date, to which early snow melting date caused larger burned area. Our study implies that under a warmer world, wildfires in the boreal Eurasia tend to be severer and mega-fires more frequent.

## ガス状有機物と一次・二次エアロゾルとの不均一反応による粒子内有機組成変化の実時間測定

### Time-resolved measurements of organic compounds in particles during heterogeneous reaction of volatile organic compounds with primary and secondary aerosols

\*猪俣 敏<sup>1</sup>、廣川 淳<sup>2</sup>、谷本 浩志<sup>1</sup>、藤谷 雄二<sup>1</sup>

\*Satoshi Inomata<sup>1</sup>, Jun Hirokawa<sup>2</sup>, Hiroshi Tanimoto<sup>1</sup>, Fujitani Yuji<sup>1</sup>

1. 国立研究開発法人国立環境研究所、2. 北海道大学

1. National Institute for Environmental Studies, 2. Hokkaido Univ.

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・粒子相分配の定量化、SOA中の成分の把握、及び粒子内での変質過程の解明が必要である。最近我々は、室内実験において二次有機エアロゾル中のアルデヒドが絡んだオリゴマー等のリアルタイム計測に成功した。このことにより、ガス-粒子間の反応でオリゴマーを生成する過程のモデル化が可能になると期待される。そこで本研究では、ディーゼル排出粒子や炭化水素の酸化反応で生成する二次有機エアロゾルにガス状アルコール、アルデヒド、カルボン酸、ヒドロペルオキシドを添加し、粒子の成長と粒子内でのオリゴマー等の変化を調べる実験を行った。

キーワード：陽子移動反応質量分析法、オリゴマー、不均一反応、二次有機エアロゾル、ディーゼル排出粒子  
Keywords: Proton transfer reaction-mass spectrometry, Oligomer, Heterogeneous reaction, Secondary organic aerosol, Diesel exhaust particle

## 原子間力顕微鏡を用いた個別雲凝結核の吸湿特性評価

## Hygroscopic characterization of individual cloud condensation nuclei with atomic force microscope

\*古家 正規<sup>1</sup>、松木 篤<sup>1</sup>、岩田 歩<sup>1</sup>

\*Furuya Masaki<sup>1</sup>, Atsushi Matsuki<sup>1</sup>, Ayumi Iwata<sup>1</sup>

1. 金沢大学

1. Kanazawa University

大気エアロゾルの多くは吸湿性を持ち、水蒸気を取り込み雲凝結核 (CCN) として働くことで間接的に気候に影響を与える。吸湿性パラメーター  $\kappa$  はエアロゾル粒子の吸湿性を示す単一パラメーターである (Petters and Kreidenweis., 2007)。 $\kappa$  を求めるには、相対湿度・乾燥粒径・吸湿成長因子 (gf) ・気相液相界面の表面張力の正確な測定が必要である。その測定のため、従来の研究では、主に吸湿性タンデム微分型静電分級装置 (HTDMA) が広く用いられてきた。

HTDMAの観測から求められるの  $\kappa$  は、大多数の粒子の平均を反映しており、必ずしも極端な吸湿性を示す一部の粒子の存在を反映しない (Morris et al., 2016)。または、液滴の表面張力を直接的に測定する手法がなかったために、主に表面張力を純水かバルク溶質のそれ過程して  $\kappa$  を導出してきた点などが問題として挙げられる。

我々は原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、単一液滴の表面張力と gf をそれぞれ直接測定し、原理上、個別粒子の  $\kappa$  を直接的に求める手法の確立を目指している。本研究では、塩化ナトリウム (NaCl) の gf と表面張力を測定した。この実験で得られた gf (80% RH) は  $1.73 \pm 0.35$  となり、先行研究 (Morris et al., 2016) の値と標準偏差内で一致する。表面張力の導出においては、その算出に必要な保持力が平均  $19 \pm 3$  nN となり、先行研究 (Morris et al., 2015) で報告されている 30 nN よりも僅かに低くなった、この差は双方の研究で使用されたカンチレバーの形状の違いによるものだと考えられる。この実験で得た gf、乾燥粒径、表面張力から導出される吸湿性パラメーター  $\kappa$  は 1.10 となった。この値は先行研究 (Koehler et al., 2006; Clegg and Wexler., 1998) で報告されている  $\kappa$  の値とよく一致したことから、この手法が妥当な  $\kappa$  を導出できる可能性を示した。将来的には、この手法を用いて様々な表面活性を示す物質、無機塩や有機種を混合した物質などを分析し、最終的には実際の気エアロゾル物質に適用する予定である。

# Impact of aerosol composition on the oxidation of bisulfite during the reactive uptake of nitrogen dioxide on aqueous aerosols

Lijie Li<sup>1</sup>, \*Agustin J Colussi<sup>1</sup>, Michael R Hoffmann<sup>1</sup>

1. California Institute of Technology

Multiphase chemistry plays a vital role in global atmosphere. The importance of multiphase chemistry in the lower troposphere has been recently underscored by the severe haze-fog pollution episodes experienced over China megacities. A key finding is that despite reduced photochemistry under the haze, the oxidation of sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) into sulfate aerosol remains unabated in the presence of low levels of ozone. The main oxidant under such conditions is the nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) emitted by motor vehicles and other combustion sources. The dark conversion of bisulfite (HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>) into bisulfate (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>) by NO<sub>2</sub> has been ascribed to a heterogeneous process taking place on the neutral aerosol prevalent in Northern China. Previous studies in our laboratory, however, have shown that anions catalyze the disproportionation of NO<sub>2</sub> into NO<sub>2</sub><sup>-</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. This suggests that coexisting anions in aerosol and aerosol acidity could impact the heterogeneous oxidation of bisulfite during the gaseous NO<sub>2</sub> uptake on aqueous aerosols.

This work explores the contribution of aerosol composition to the oxidation of HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> during the reactive uptake of NO<sub>2</sub> on the surface of aqueous solutions. The aqueous aerosol surface is generated by microjets containing chloride ion (Cl<sup>-</sup>) or formic acid (HCOOH) as proxies of ambient inorganic and organic components. The surface is instantaneously exposed to NO<sub>2</sub>(g) followed by in situ anion analysis via online electrospray ionization mass spectrometry. The heterogeneous reaction occurs in ~1 nm interfacial layers of the aqueous aerosol under NO<sub>2</sub> exposures similar to atmospheric conditions. The competition between the disproportionation process controlled by aerosol anion compositions, and the oxidation of bisulfite will be followed by the HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>/NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ratio. We will review other significant pathways for the oxidation of bisulfite under atmospherically relevant condition. This work addresses how the reactive uptake of gaseous pollutants affects the aerosol composition, thereby contributing to understand the mechanisms underlying urban pollution in haze-fog episodes.

Keywords: Haze-fog pollution, nitrogen dioxide, sulfate, sulfur dioxide, China megacities

# 東京スカイツリーで測定された都市上空の雲凝結核の特性

## Characteristics of Cloud Condensation Nuclei over the Urban Areas Measured at Tokyo Skytree

\*前田 麻人<sup>1</sup>、佐藤 光之介<sup>1</sup>、三浦 和彦<sup>1</sup>、岩本 洋子<sup>3</sup>、三隅 良平<sup>2</sup>

\*Asato Maeda<sup>1</sup>, Konosuke Sato<sup>1</sup>, Kazuhiko Miura<sup>1</sup>, Yoko Iwamoto<sup>3</sup>, Ryohei Misumi<sup>2</sup>

1. 東京理科大学、2. 防災科学研究所、3. 広島大学

1. Tokyo University of Science, 2. National Research Institute for Earth Science and Disaster Resilience, 3. Hirosuma University

大気エアロゾルが気候に与える影響は直接効果と間接効果（雲調整効果）がある。直接効果とはエアロゾルが太陽光を直接散乱・吸収する効果、間接効果とは雲を形成したときに雲凝結核（CCN）として働き、雲の光学特性や寿命を変化させる効果である。放射強制力に与える雲調整効果に関しては科学的理解度が低く、大きな不確かさを持っている(IPCC, 2013)。したがって、多くの地域でエアロゾルのCCN特性を測定することが必要となっている。世界的に定点観測の少ない都市上空のCCN特性を調査するため、本研究では、東京スカイツリーにおいてCCNを観測した。

観測は、2016年6月3日~6月30日、東京スカイツリー458 m (35.71°N, 139.81°E) 地点において行った。雲凝結核計 (CCNC)、走査型移動度粒径分布測定器 (SMPS) を用いてCCN数濃度 ( $N_{CCN}$ ) とCN数濃度 ( $N_{CN}$ ) を同時に測定した。得られた結果から、CCN活性比を求めることができる。本研究では拡散ドライヤーを通して大気試料の相対湿度を30%以下にして4段階の過飽和度 (SS%) の  $N_{CCN}$ 、 $N_{CN}$  とその粒径分布を測定し、 $\kappa$ -ケーラー理論 (Petters and Kreidenweis, 2007) を用いて吸湿性パラメータ ( $\kappa$ ) を算出した。また Fog Monitor で測定した霧粒数濃度 ( $N_{Fog}$ )、霧粒の有効半径 ( $R_{eff}$ ) とあわせて解析を行った。東京スカイツリーで得られた結果を同様の観測が行われた富士山頂の観測データ (渡辺, 2015) と比較した。

東京スカイツリーでは富士山頂と比べると全体的に  $N_{CCN}$  は大きく、 $\kappa$  は小さいことが確認できた。また気塊の輸送起源によるCCN特性のはっきりとした傾向は見られなかった。

霧雨を含まない雲で覆われている期間のデータを用い、CCN特性について調べた結果、 $N_{Fog}$  と  $N_{CCN}$  との間に正の相関はなかった。また、Twomey効果 (Twomey, 1959) として知られる微物理的關係のように、 $R_{eff}$  と  $N_{CCN}$  との間に負の相関はなかった。これは、東京スカイツリーでは  $N_{CCN}$  の変動が小さかったためと考えられる。過飽和度0.12%における  $R_{eff}$  と  $N_{CCN}$  の関係を富士山頂の結果と比較したところ、富士山頂で得られた  $R_{eff}$  と  $N_{CCN}$  との間の負の相関の一部とみなすことができた。

キーワード：雲凝結核数濃度、凝結核数濃度、有効半径、霧粒数濃度

Keywords: cloud condensation nuclei number concentration, condensation nuclei number concentration, effective radius, fog droplet number concentrations

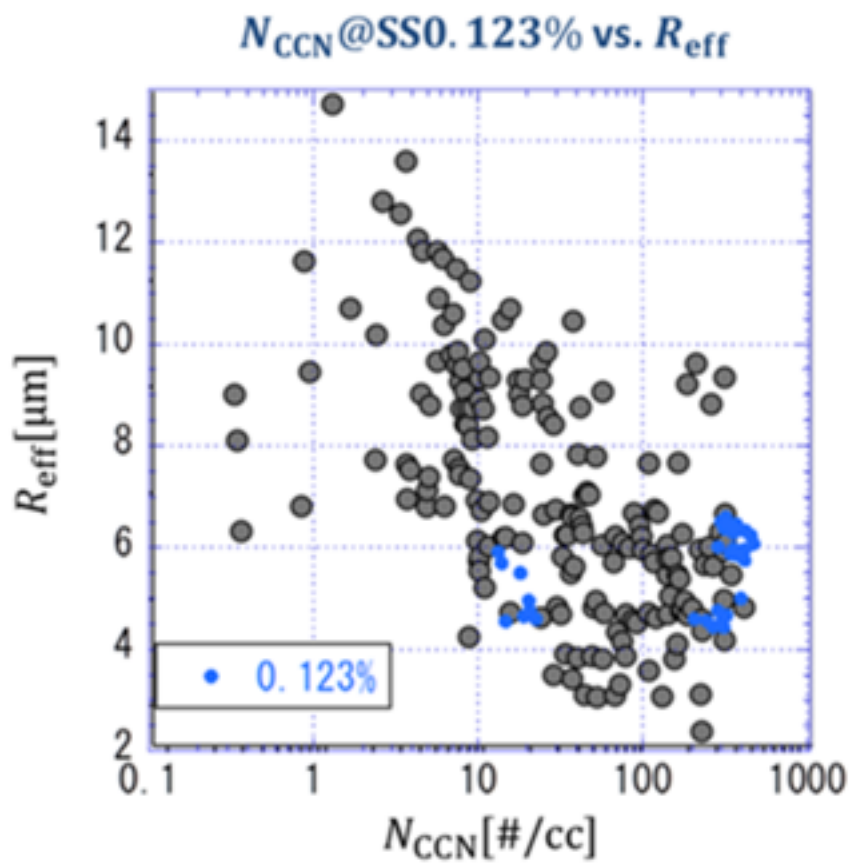


図  $R_{eff}$ と $N_{CCN}@SS0.123\%$ (青)、  
 $N_{CCN}@SS0.15\%$ (渡辺, 2015)(黒)の関係

# Wet removal mechanisms of black carbon observed in Tokyo and Okinawa

\*森 樹大<sup>1</sup>、茂木 信宏<sup>2</sup>、大畑 祥<sup>2</sup>、小池 真<sup>2</sup>、近藤 豊<sup>3</sup>

\*Tatsuhiko Mori<sup>1</sup>, Moteki Nobuhiro<sup>2</sup>, Sho Ohata<sup>2</sup>, Makoto Koike<sup>2</sup>, Yutaka Kondo<sup>3</sup>

1. 東京理科大学、2. 東京大学大学院理学系研究科、3. 国立極地研究所

1. Tokyo University of Science, 2. Graduate School of Science, The University of Tokyo, 3. National Institute of Polar Research

Quantitative understanding of wet removal process of black carbon (BC) is important because it controls temporal and spatial distribution of BC in the atmosphere. There are two categories of wet removal mechanisms: nucleation scavenging and impaction scavenging. Theoretically, the removal efficiencies of both mechanisms depend on microphysical properties (size( $D_{BC}$ ), coating thickness, and hygroscopicity) of BC. However, the relative contribution of these mechanisms to the removal of BC and the key BC microphysical property controlling the wet removal efficiency of BC have never been tested by direct observation. In this study, we conducted ground-based observations of BC in air and in rainwater in Tokyo and Okinawa, using a new observational method (Mori et al., 2016). We compared the observed size-dependent wet removal efficiency of BC particles ( $RE(D_{BC})$ , defined as the ratio of the measured size distributions of BC in rainwater to that of BC in ambient air) with the size-dependent number fractions of BC particles scavenged by nucleation ( $F_{ccn}(D_{BC})$ ) and impaction ( $F_{imp}(D_{BC})$ ) mechanisms. The  $F_{ccn}(D_{BC})$  and  $F_{imp}(D_{BC})$  were estimated from the observed microphysical properties of BC in the air before precipitation starts and the observed droplet size and intensity of precipitation.

The size dependence of  $RE(D_{BC})$  showed remarkable differences for the observed 42 precipitation events (31 events in Tokyo and 11 events in Okinawa). The size dependence of  $RE(D_{BC})$  for BC-containing particles with  $D_{BC} > 100$  nm was successfully explained by the size dependence of  $F_{ccn}(D_{BC})$ , whereas the contribution of impaction mechanism can be dominant for particles with  $D_{BC} < 100$  nm. For  $D_{BC} > 100$  nm, when BC particles have relatively thick coating (shell/core ratio  $> 1.2$ ), the  $RE(D_{BC})$  depended little on  $D_{BC}$  and the major fraction of BC were removed via nucleation scavenging. On the other hand, when BC particles are nearly bare or have less coating, the  $RE(D_{BC})$  highly depended on  $D_{BC}$ , and  $RE$  (i.e.  $F_{ccn}$ ) is more sensitive to the hygroscopicity of coating materials and the maximum supersaturation of water vapor that BC particles would experience during moist convection process. Our results show that the coating thickness of BC is the key parameter controlling wet removal of BC, and indicate that for accurate simulation of vertical transport of BC from the boundary layer to the free troposphere, detailed modeling of microphysical properties of BC and atmospheric supersaturation is required especially for BC particles with thin coatings.

キーワード：ブラックカーボン、湿性除去、地上観測

Keywords: Black carbon, Wet removal mechanism, Field observation



## 西部北太平洋域での船上ブラックカーボン観測：2016年1月における輸送イベント解析

### Ship-based observation of black carbon at North Pacific Ocean: Analysis of transportation event at January on 2016

\*竹谷 文一<sup>1</sup>、宮川 拓真<sup>1</sup>、駒崎 雄一<sup>1</sup>、高島 久洋<sup>1,2</sup>、金谷 有剛<sup>1</sup>

\*Fumikazu Taketani<sup>1</sup>, Takuma Miyakawa<sup>1</sup>, Yuishi Komazaki<sup>1</sup>, Hisahiro Takashima<sup>1,2</sup>, Yugo Kanaya<sup>1</sup>

1. 海洋研究開発機構、2. 福岡大学

1. Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, 2. Fukuoka Univ.

Ship-based measurement for black carbon (BC) and carbon monoxide (CO) was conducted on board the R/V Mirai from 18 at North Pacific Ocean (12.9 °N, 130.5 °E) to 24 at Yokohama Port (35.4°N, 139.7°W) January 2016. Measurements of atmospheric BC particles and CO were conducted using a single particle soot photometer (SP2) instrument and CO analyzer, respectively. Ambient particles and gases were sampled on the flying bridge, ~18m above sea level. From 18 to 19 January 2016 (around 20°N and 135° E), high concentrations of BC and CO were observed. It was suggested the contribution from the Asian continent air mass by backward trajectory analysis. In spite of almost same source, it was indicated that different BC size distribution and mixing state at air mass in 18 and 19 January plumes, suggesting the air masses would undergo different removal processes. In the presentation, we are going to discuss the comparison with CO and other event cases in the cruise.

キーワード：ブラックカーボン、単一粒子、船上観測

Keywords: Black carbon, single particle, Ship-based measurement