2C01 大気中の不溶性シュウ酸錯体：その安定性や地球冷却効果との関連

○山川庸芝明[1]、坂田昂平[2]、宮原彩[2]、宮本千尋[3]、坂口綾[4]、高橋嘉夫[1]
（[1]東大・院理、[2]広島大・院理、[3]広島大・理、[4]筑波大・院数理）

【はじめに】地球温暖化に影響を与える要因のひとつにエアロゾルによる冷却効果が挙げられる (IPCC, 2007)。エアロゾル中のシュウ酸は吸湿性を示すため、地球冷却効果のひとつである間接的冷却効果をもつとされているが、吸湿性を示さない不溶性の金属錯体を形成することによる冷却効果の低下が示唆されている(Furukawa and Takahashi, 2011)。そのため、この錯体生成の効果を精密に解析し、シュウ酸による冷却効果を評価することは地球温暖化を正確に予測する上で重要である。そこで本研究では、X 線吸収微細構造（XAFS）法を用いて化学種解析を行い、シュウ酸の吸湿性を評価するとともに、シュウ酸への光分解実験を行い、大気中におけるシュウ酸の安定性について評価した。

【試料と手法】シュウ酸の測定には広島大学東広島キャンパスにて粒径別に採取したエアロゾル試料を用いた。超純水により抽出されたシュウ酸および金属イオンの濃度を定量するとともに、KEK および SPring-8 における XAFS 法により、亜鉛(Zn)、カルシウム(Ca)、鉛(Pb)の化学種解析を行った。また、光分解実験においては、溶存させた金属錯体に紫外線を照射し、全有機体炭素計を用いて総シュウ酸濃度の時間変化を測定した。

【結果と考察】濃度定量および化学種解析の結果、1.7 μm 以下の粒径において全シュウ酸に対して 30-60%のシュウ酸が Ca、Zn および Pb と金属錯体を形成していることが明らかとなった。硝酸濃度に対するシュウ酸濃度の比と Ca、Zn および Pb 濃度の総和に対する各金属錯体濃度の総和の比には正の相関が見られた。そのため、硝酸に対する相対的なシュウ酸の増加により、大気中の不溶性のシュウ酸-金属錯体の濃度が増加すると考えられる。本研究の結果から、大気中のシュウ酸は不溶性の金属錯体を形成しているため、シュウ酸による間接的冷却効果はこれまでの推定よりも小さいと考えられる。

また、光分解実験の結果、単体のシュウ酸、Zn 錯体および Mg 錯体の半減期はそれぞれ 19 分、42 分、74 分となり、金属錯体を形成することにより、光分解性が低下することが分かった。この結果は、実際にエアロゾル中に金属錯体が存在していることと整合的である。このように錯体の形成によりシュウ酸が安定化した要因として、吸光度や量子収率の低下が考えられる。シュウ酸と各金属錯体を比較すると、吸光度はほとんど変化しておらず、錯形成により量子収率が低下したために、シュウ酸が安定化したと考えられる。以上のことから、大気中のシュウ酸は金属錯体を形成することにより、他の水溶性有機物と比較してエアロゾル中に高濃度存在していると考えられる。

Insoluble metal-oxalate complexes in the atmosphere: its stability and the effect on global cooling effect

*Y. Yamakawa[1], K. Sakata[2], A. Miyahara[2], C. Miyamoto[2], A. Sakaguchi[3], Y. Takahashi ([1]Graduate School of Science, The University of Tokyo; [2] Graduate School of Science, [3]Faculty of Science, Hiroshima University; [4] Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba)

2C02 イソプレンのオゾン酸化によって生成する低分子ジカルボン酸・オキソ酸・α–ジカルボニル

○河村公隆[1]・立花英里[1]・坂本陽介[2]・廣川淳[2]
（[1]北大低温研, [2]北大院地球環境）

シュウ酸(C_2)、マロン酸(C_3)、コハク酸(C_4)など低分子ジカルボン酸は、大気エアロゾル中に存在する主要な有機成分である。これらは、カルボキシル基を２つ持つことから水に対する溶解度が高く、そのために大気中で高い吸湿特性をもつ。こうした化学特性のために、ジカルボン酸はエアロゾルの吸湿成長や凝結核活性など粒子の物理特性を大きく規定する重要な成分である。また、雲の生成、太陽光の反射など気候変動に深く関わる物質である。その起源については、化石燃料の燃焼生成物やバイオマス燃焼等の一次発生源、自然および汚染起源の揮発性有機化合物（VOC）の光化学的酸化、不飽和脂肪酸の酸化などが提案されてきた。しかし、その起源や生成メカニズムについては、不明な点が多くのこっている。

近年、北太平洋上での大気観測やモデル計算から、海洋大気中のシュウ酸、マロン酸、コハク酸の起源としてイソプレンの重要性が指摘されている(Myriokefalitakis et al., 2011; Bikkina et al., 2014)。イソプレンは、植物によって生成されるVOCの中で最も重要な成分であることから、低分子ジカルボン酸の起源物質として重要であると考えられる。しかし、その光化学的酸化反応については室内実験例が限られており、その実体は良くわかっていない。また､その酸化生成物の解析法も適切なものが使われていない場合があり、これまでのイソプレンの酸化実験からはシュウ酸の生成は報告されていない。

本研究では､テフロンバッグ(850 L)を用いてイソプレン(2 ppmv)とオゾン(4 ppmv)の反応を暗室で行った(反応時間､9分-479分)。生成した微粒子を石英フィルター(47 mm) 上に捕集し(28 L/min., 約8分間)、水抽出・ジブチルエステル化法を用いてジカルボン酸と関連化合物をGC/FID, GC/MSで測定した(Kawamura, 1993)。本実験では、イソプレンとオゾンとの反応によって、ジカルボン酸(C_2-C_6)、マレイン酸(M)、フマル酸(F)､メチルマレイン酸(mM)、グリオギザール酸(ωC_2)などωオキソ酸(ωC_2-ωC_9)、ピルビン酸(Pyr)，メチルグリオキサール(MeGly),グリオキサール(Gly)を検出した(図１)。シュウ酸およびマロン酸の濃度は､反応時間とともに増加した｡検出されたジカルボン酸などの分子分布は､大気中で報告されているものと酷似しており、本研究はイソプレンが低分子ジカルボン酸の重要なソースであることを示した。

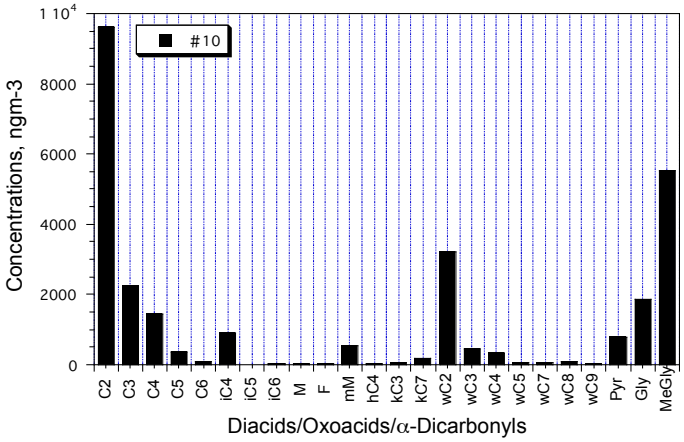

図 1. イソプレンのオゾン酸化（2 時間）で生成したジカルボン酸、ケト酸、ジカルボニルの分布。

Production of low molecular weight dicarboxylic acids, oxoacids, α-dicarbonyls via ozone oxidation
*K. Kawamura[1], E. Tachibana[1], Y. Sakamoto[2], J. Hirokawa[2] ([1]Inst. Low Temp. Sci., [2]Env. Earth Sci., Hokkaido Univ.)

2C03 Increasing trend of glyoxal and methylglyoxal in atmospheric aerosols in East Asia

○Shuvashish Kundu[1], Kimitaka Kawamura[1], M. Kobayashi[1], Eri Tachibana[1], Meehye Lee[2], and Jinsang Jung[1,3]

[1]Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, [2]Department of Earth and Environmental Science, Korea University, [3]Center for Gas Analysis Division of Meteorology for Quality of Life, Korea Research Institute of Standards and Science

Introduction. Secondary organic aerosols (SOA) constituting up to 90% of atmospheric particles have multiple feedbacks on our climate and health systems. Glyoxal and methylglyoxal are important precursors for the formation of SOA via their oxidation and oligomerization reactions in aqueous aerosols and cloud droplets. They are also used as indicators to evaluate the oxidation of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere.

Experimental. Atmospheric total suspended particle (TSP) samples (n = 698) were collected over 6 hours to 7 days at Gosan site in Jeju Island, South Korea, using a high volume aerosol sampler from 2001-2008. Glyoxal and methylglyoxal were isolated by water extraction and then derivatized to dibutoxyacetals. The derived dibutoxyacetals were identified by the gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) technique. The quantitation was carried out by comparing the peak area of dibutoxyacetals with the peak area of authentic dibutyl succinate on capillary gas chromatograms (GC-FID).

Results and Discussion. Concentrations of glyoxal and methylglyoxal ranged from 0.06 to 106 ng m^{-3} and from below detection limit (0.01 ng m^{-3}) to 111 ng m^{-3}, respectively. The median, 25th and 75th concentrations of glyoxal were observed highest in January and lowest in summer months (June-August). The concentrations of methylglyoxal maximized from February to April and minimized during summer months. Highest concentrations in winter months are due to their: a) higher emissions from the combustion sources in northeast China from which air masses are transported to Gosan site; b) lesser photolysis; and c) enhanced gas to particle partitioning. Maximum concentrations in spring are linked with higher ozone concentrations, indicating their enhanced production in the atmosphere from the photochemical processing. Lowest concentrations in summer months are mainly due to the dilution of polluted plumes at Gosan site by the clean air masses transported from the Yellow Sea, China Sea and western Pacific Ocean.

The interannual variations of the concentrations of glyoxal and methylglyoxal were non-linear over the time period of 2001-2008. Overall, the monthly median, 25th percentile and 75th percentile concentrations of glyoxal and methylglyoxal increased up to factors of 5.4 and 15.5, respectively, from 2001-2002 to 2007-2008. The incremental trends are related with the increase of CO and O_3. The results suggest their enhanced emission from the combustion sources and the subsequent photochemical production associated with both increased oxidant and isoprene from 2001-2002 to 2007-2008.

Atmospheric Implications. This study for the first time reports the seasonal and interannual variations of the concentrations of aerosol phase glyoxal and methylglyoxal in the atmosphere over almost decadal scale (2001-2008) in East Asia. Their increasing trend suggests their augmented role in the production of SOA in East Asia.

2C04

大気中の有機態窒素生成に関する全球化学輸送モデルの開発

○伊藤 彰記[1]、Lin Guangxing[2]、Penner E. Joyce[2]
（[1]海洋研究開発機構、[2]ミシガン大学）

地球温暖化や人間活動の影響による海洋および陸域における生態系変化は二酸化炭素の吸収量や揮発性有機化合物の発生量などに影響を与える。その数値モデルの予測可能性向上にとって主要な必須元素となるのが、窒素である。従来、生物が利用可能な反応性の高い窒素成分の中で硝酸態窒素とアンモニア態窒素に着目した数値モデル研究が一般的に行われている。近年では、それらに加えて有機態窒素に関心が集まりつつある。有機態窒素とは、有機成分に含まれる窒素のことである。尿素、アミノ酸、そしてフミン酸などに含まれる窒素は植物プランクトンへ栄養分を供給することになるため、窒素が生育の制限要因となっている場合には、窒素を供給することにより植物成長が促進される。これまでの観測結果から、有機態窒素の重要性は指摘されているが、大気中における有機態窒素の化学形態と空間分布はよく知られていない。さらに、従来の大気化学輸送モデルでは有機態窒素の観測結果をほとんど再現できていない。本研究では、大気中における有機態窒素の動態に関する理解をより深めるため、全球エアロゾル化学輸送モデルを用いて、海洋へ供給される大気由来の有機態窒素供給量に関して議論する。
本研究で用いた全球エアロゾル化学輸送モデルは沿岸域における有機態窒素の沈着速度の観測値をトップダウン手法により再現できるように開発された（Ito et al., Global Biogeochem. Cycles, 2014）。本研究では、気相と液相の光化学反応を統合して取り扱う数値的解法を導入した（Sillman et al., J. Geophys. Res., 2007）。この解法をもとに液相中での二次有機エアロゾル生成過程を取り扱うモデルを先行して開発した（Lin et al., Atmos. Chem. Phys., 2014）。本発表では、その数値モデルをもとにボトムアップ手法として、エアロゾル中と雲水蒸発時におけるグリオキサールおよびメチルグリオキサールのアンモニウムとの反応により生成される有機態窒素の生成過程を全球エアロゾル化学輸送モデルに組み込んだ。その結果、このボトムアップ手法による海洋への有機態窒素の予測値は、トップダウン手法による推定値と比較して南半球の外洋において重要な供給源となることが示された。しかし、主要な産業地域において、ボトムアップ手法による有機態窒素の予測値がトップダウン手法による推定値を過小評価する原因については不明であり、今後さらなる研究が必要となる。

Development of global chemistry transport model of organic nitrogen formation in the atmosphere

*A. Ito[1], G. Lin[2] and J. E. Penner[2] ([1] JAMSTEC, [2] University of Michigan)

2C05

大気からの有機態窒素の沈着

○松本潔[1]、田草川文[2]、山本裕也[1]
（[1]山梨大院医工、[2]山梨大教育人間）

【はじめに】　大気から陸域への窒素沈着量の増大により引き起こされる環境影響が懸念されているが、不均質な地表面特性をもつ陸域環境への沈着量の見積もりには不確かさが大きく、様々な環境における観測データの蓄積が必要である。近年の研究から、エアロゾルや降水中に有機態窒素成分が検出され、その大気化学過程や窒素沈着への影響が考察されているが、大気からの有機態窒素の沈着量に関する観測データは少ない。本研究では、エアロゾル、その前駆ガス、沈着物中の窒素成分の分析結果より得られた、大気からの有機態窒素の沈着に関する知見を報告する。

【方法】　甲府市において 2009 年 8 月から 2014 年 1 月まで、1~2 週間間隔で粗大粒子（2~10 μm）と微小粒子（2 μm 以下）に分級したエアロゾルを採取した。並行して薬液含浸濾紙法によるガス状硝酸及びアンモニアの採取も行なった。2013 年 1 月からは同法によるガス状有機態窒素、さらに降水試料も採取した。また、2012 年 11 月から断続的に 3~4 週間間隔でエアロゾルを 9 段階に分級、採取した。大気試料の水抽出物及び降水試料について、水溶性全窒素(WSTN)濃度と無機態窒素（NO_3^--N、NO_2^--N 及び NH_4^+-N）濃度をそれぞれ全有機体炭素/全窒素(TOC/TN)分析計(TOC-VCSH/TNM-1, Shimadzu)及びイオンクロマトグラフ(DX-120, Dionex)で定量し、その差分を水溶性有機態窒素(WSON)とした。この他の主要イオン成分、また熱分析法による炭素成分の定量も行なった。得られたエアロゾル及びガス態成分の濃度からは、インファレンシャル法により乾性沈着量を計算した。

【結果】　エアロゾル態窒素の乾性沈着量の 15%は有機態窒素によると見積もられた。エアロゾル中有機態窒素は 87%が微小粒子に含まれていたが、その乾性沈着量への寄与は極めて小さく、94%粗大粒子として沈着していたと見積もられた。一方、有機態窒素の湿性沈着量はエアロゾルとしての乾性沈着量と同程度であり、また湿性過程による窒素沈着のおよそ 10%が有機態窒素によるものであった。ガス状有機態窒素がエアロゾル態のものに匹敵する濃度で検出されたことから、乾性過程による窒素沈着へのその潜在的重要性が示唆された。

Atmospheric deposition of organic nitrogen

*K. Matsumoto, F. Takusagawa, Y. Yamamoto (University of Yamanashi)

2C06 エアロゾル中におけるホウ素の挙動およびその同位体分別に関する研究

○坂田昂平[1]、坂口綾[2]、高橋嘉夫[3]、永石一弥[4]、谷水雅治[1,5]
（[1]広大院・理、[2]筑波大院・数理、[3]東京大院・理、
[4]マリン･ワーク･ジャパン、[5]海洋研究開発機構）

【はじめに】 ホウ素（B）同位体（^{10}B, ^{11}B）は、同位体間の質量数の差が大きいため天然での同位体分別が大きく、$\delta^{11}B$ 値としてホウ素の生物地球化学的循環に関する研究で広く用いられてきた（例えば Barth, 1993; Xiao *et al.*, 2013）。しかし、大気中のホウ素に関する研究例は少なく、その挙動は未だに不明瞭である。本研究ではホウ素の生物地球化学的循環の解明を最終目的とし、ホウ素の挙動を明らかにすべく、陸域および海洋エアロゾル中におけるホウ素の同位体分析を行った。

【試料採取・分析手法】 東広島市で 2013 年 1 月から 12 月まで 2 週間おきに粒径分画エアロゾルを連続的に採取した。また、ホウ素の最大リザーバーである海水からの寄与を明らかにするために、白鳳丸研究航海 KH-12-4（GEOTRACES、北太平洋、2012 年 8 月 23 日-10 月 3 日）および KH-13-4 Leg. 4（ベンガル湾、2013 年 7 月 31 日-8 月 14 日）にて大気総浮遊塵（TSP）と粒径分画エアロゾルのそれぞれを連続採取した。これら試料からホウ素をクリーンルーム内にて超純水で抽出し、陽イオン交換樹脂で妨害元素を除いて分析試料とした。ホウ素同位体比測定には JAMSTEC 高知コアセンターのマルチコレクター型誘導結合プラズマ質量分析計を利用した。

【結果･考察】 北太平洋上の TSP 中の$\delta^{11}B$ は+40~+45‰であり、海水（一般に+39.6‰程度）より高く、^{10}B に対して ^{11}B に富んでいることが明らかになった。ベンガル湾で採取した各粒径の$\delta^{11}B$ から TSP 中の$\delta^{11}B$ を算出しても同様の結果が得られた。この試料においては、微細粒子中の$\delta^{11}B$ は約+42‰と海水より高く、粗大粒子では+37‰と海水より低かった。また、粗大粒子中の海水に対する濃縮係数（EF）が 1 を下回り、海塩粒子からホウ素が気化したと予想される。この際に、高い$\delta^{11}B$ を持ち、電荷をもたない $B(OH)_3$ が気化することで同位体分別が生じ、その結果、粗大粒子中の$\delta^{11}B$ は低く、気化した $B(OH)_3$ がエアロゾル形成に関わる微細粒子では$\delta^{11}B$ が高くなると考えると分析値と整合的である。一方で、東広島の試料中ホウ素は、一年を通して微細粒子に濃集しており、$\delta^{11}B$ は粗大粒子（+15~+20‰）より微細粒子（-5~+5‰）の方が低かった。EF の結果から、陸域でも粗大粒子は海水の寄与が高かった。しかし、陸域と海域の粗大粒子中の$\delta^{11}B$ は大きく異なる。これは、海塩粒子形成時に、固相側に低い$\delta^{11}B$ および負の電荷をもつ $B(OH)_4^-$ が共沈することで説明できる。これらの分別過程は海塩粒子と同様の形成過程を持つ蒸発残留岩の結果と整合的である（Vengosh *et al.*, 1992）。このように、エアロゾル形成時におけるホウ素の同位体分別の程度と分別方向から、ホウ素の挙動が把握できる可能性が示唆された。

Investigation of boron behavior and its isotope fractionation mechanism in aerosol particles

*K. Sakata[1], A. Sakaguchi[1,2], Y. Takahashi[1,3], K. Nagaishi[4], M. Tanimizu[1,5] ([1]Graduate School of Science, Hiroshima Univ., [2]Graduate School of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, [3]Graduate School of Science, the Univ. of Tokyo, [4]MWJ, [5]JAMSTEC)

2C07 札幌市におけるエアロゾル中の水溶性イオンおよび微量金属元素の濃度変動

○南　秀樹[1]、的場澄人[2]、植松光夫[3]
（[1]東海大・生物、[2]北大・低温研、[3]東大･大気海洋研）

【はじめに】近年アジア大陸の急速な経済成長の影響により，大気中に放出された大気エアロゾルである微小粒子状物質（$PM_{2.5}$）の日本への影響が注目されている。実際在北京米国大使館の微小粒子状物質（$PM_{2.5}$）は 2013 年 1 月 12 日には 1 時間値で 800μg m^{-3}を超過しており，マスメディアなどに大きく取り上げられた（兼保，2014）。また，北海道でも初めて室蘭市が 2014 年 3 月 27 日に、環境省の暫定指針 1 日平均濃度が 70μgm^{-3}を越える可能性があるとして，ホームページなどで住民に注意喚起が行なわれた（北海道新聞 3 月 27 日夕刊）。過去の研究から札幌市でもロシアのウラジオストクで観測された大気中の人為起源物質の影響が数日で現れることも明らかになっている（Uematsu，1994）。このように北海道の大気についても大陸やその他の国々の影響を受けていると考えられている。また，札幌市は 2014 年 6 月現在で人口 194 万人を越えており，都市化が進んでいる。そのため，札幌市の大気エアロゾルは，札幌市から発生したエアロゾルの影響もあるため，清浄地である幌延町の天塩研究林でも観測を行い，対比しながら各元素の挙動につて議論する。

【試料採取および分析方法】大気エアロゾル試料は，東海大学札幌キャンパス屋上（札幌市南区，42° 59' N，141° 19' E，標高 236m，地上 51m）および北海道大学北方生物圏フィールド科学センター天塩研究林庁舎前観測露場(幌延町問寒別，44° 91’N、142° 02’E，標高 70m)において，ダイコトマスヴァーチャルインパクターを装着したハイボリュームサンプラー（紀本電子工業，AS-9）を用いて粗大粒子(d>2.5μm)と微小粒子(d<2.5μm)に別けて採取した（2008～2012 年)。各イオンはイオンクロマトグラフ分析法（IC）を用いて定量した（2008～2010 年のみ)。また，金属元素は混酸で全溶解し，ICP 発光分光分析装置（ICP-AES）と原子吸光光度計（AAS）を使用して 13 元素を定量した。

【結果および考察】札幌市における Na^+は北西風の卓越する春季と冬季に，粗大粒子も微小粒子も 0.25μg/m^3 程度に高濃度となり，６～７月は低濃度となった。また，NO_3^-は粗大粒子と微細粒子の季節変動が一致しており，春季に高濃度となった。nss-SO_4^{2-}と NH_4^+は微細粒子の濃度が粗大粒子より極めて高く，季節的には夏季に高い傾向を示した。2008 年における微細粒子中のこれらのイオンの季節変動をみてみると，札幌市と天塩研究林のパターンは良く一致しているが，NO_3^-は天塩研究林の方が高濃度となる場合が何度かみられた。また，札幌市において粘土鉱物の指標となる Al と Fe の濃度は，粗大粒子も微細粒子も春季と冬季に高濃度となり，特に黄砂時は高い値を示した。微細粒子中の Zn もこれらの元素と同様な傾向を示すが，天塩研究林の方が Zn/Al 比が高い傾向を示しており，天塩研究林では粘土鉱物に対して Zn が濃縮していることが明らかとなった。

なお，この研究の一部は東海大学連合後援会研究助成により行った。

Seasonal variation of water-soluble ionic species and trace metal concentrations in the atmospheric aerosols over Sapporo.

*H. Minami [1], S. Matoba[2] and M. Uematsu[3] ([1]Tokai Univ., Biol. Sci. Tec., [2] Hokkaido Univ., Inst. Low Temp. Sci., [3] Univ. Tokyo, Atom. Ocean. Res. Inst.)

2C08

日本の $PM_{2.5}$ 質量濃度に対する発生源地域別の寄与

○池田恒平[1]、山地一代[2]、金谷有剛[3]、竹谷文一[3]、Xiaole Pan[4]、駒崎雄一[3]、黒川純一[5]、大原利眞[1]
（[1] 国立環境研究所、[2] 神戸大学海事科学研究科、[3] 海洋研究開発機構、[4] 九州大学応用力学研究所、[5] アジア大気汚染研究センター）

はじめに　大気中のエアロゾル粒子は、気候と大気環境の双方に影響を及ぼすという二つの面を併せ持つ。エアロゾルの中でも直径が 2.5 μm 以下の粒子は $PM_{2.5}$ と呼ばれ、大気汚染物質の一つとして近年社会にも広く知られるようになった。呼吸器系や循環器系等への影響が懸念される $PM_{2.5}$ に対して、日本では 2009 年に新たに環境基準が導入された。これまでの環境省のモニタリング結果によると、環境基準を超過している測定局は西日本に集中するという地域的な偏りが見られ、日本国外から運ばれてくる $PM_{2.5}$ の影響が示唆されている。2013 年 1 月に中国の北京などで発生した深刻な高濃度 $PM_{2.5}$ 汚染が大きく報じられて以降、「$PM_{2.5}$」と「越境大気汚染」は切り離せないキーワードとして捉えられることも多い。しかし、実際日本の $PM_{2.5}$ 濃度に対して、越境輸送がどの程度寄与しているのか定量的にはわかっていない。本研究では、領域化学輸送モデルを用いて 2010 年を対象に日本の $PM_{2.5}$ 質量濃度に対する発生源地域別の寄与を評価した。

方法　本研究では、化学輸送モデルとして CMAQv4.7.1 を使用し、気象場の計算には領域気象モデル WRFv3.3.1 を用いた。モデル領域は東アジア域を対象としており、水平解像度は 80 km で、鉛直方向には 37 層に分けた。2010 年 1-12 月の 1 年間を解析期間とした。モデルではエアロゾル成分として、SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+, 元素状炭素, 一次・二次有機エアロゾル, Na^+, Cl^-, 一次粒子の $PM_{2.5}$ を取り扱っており、それらの Aitken モードと accumulation モードの合計値を $PM_{2.5}$ 質量濃度として算出した。人為起源の排出量には、REAS (Regional Emission inventory in ASia) v2.0 を使用し、全排出量をそのまま使用して行った計算を標準実験とした。寄与を評価する領域として、中国 4 地域、朝鮮半島、日本及びその他地域の計 7 領域を設定した。各領域内の人為起源排出量を 20%削減した感度実験を行い、標準実験と感度実験の濃度の差に基づき各発生源地域からの寄与率を算出した。

結果　モデルはアジア大陸に近い日本列島の西側ほど濃度が高く、東に向かうにつれて低くなる濃度勾配や各地の季節変化を概ねよく再現していた。年平均でみると、関東以西では中国からの寄与 (4 地域の合計値) が 40–60%を占めた。中国の中では、特に中国中北部からの寄与が重要であった。西日本では、日本国外からの寄与が国内起源を上回る一方、関東地方では国内起源が最も重要 (50%) であった。季節別にみると大規模循環場の季節変化を反映して、西日本では秋から春にかけて日本国外からの寄与が大きくなり、夏季に小さくなることがわかった。越境輸送が環境基準の達成に対して重要な一因となっていることが示唆された。

謝辞　本研究は、環境省の環境研究総合推進費 S-7 により実施されました。

Source region attribution of $PM_{2.5}$ mass concentrations over Japan

*K. Ikeda[1], K. Yamaji[2], Y. Kanaya[3], F. Taketani[3], X. Pan[4], Y. Komazaki[3], J. Kurokawa[5] and T. Ohara[1]
([1]Natinal Institute for Environmental Studies, [2]Kobe Univ., [3]Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, [4]Kyushu Univ., [5]Asia Center for Air Pollution Research)

2C09 八方尾根におけるオゾンおよび CO、CO_2、CH_4 濃度の変動

○岡本祥子、谷本浩志、奈良英樹（国立環境研究所）

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）の観測所のひとつである、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、大きなオゾン（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）。一方、別のモデル計算からは、O_3 濃度の長期変化と高濃度イベントでは越境汚染と国内汚染とで寄与率が異なる可能性や、イベントによって相対的寄与率が異なる可能性が示唆されている（Wild et al., 2004）。これらの問題の解明のためにはさらなる観測的事実が必要であるため、2013 年 7 月から国設八方尾根酸性雨測定所において O_3、CO、CO_2、CH_4 の連続観測を開始した。O_3 の測定には紫外線吸収式オゾン計（Dylec 社製）、その他の成分の測定にはキャビティリングダウン分光分析計（Picarro 社製）を用いた。

O_3 はこれまでの研究同様、春季に非常に高く, その後夏季に減少する傾向が見られた。CO_2 は 2013 年 8 月に最も低く、その後徐々に増加し、2014 年 4 月に最も高くなる様子が見られた。CO と CH_4 は、2013 年 11 月から 2014 年 5 月にかけて月平均濃度がやや高い傾向が見られ、CO と CH_4 の間には非常に強い相関関係が見られた。また、CO_2 は冬季以外に明瞭な日変動を示したが、その他成分では日変動は見られなかった。

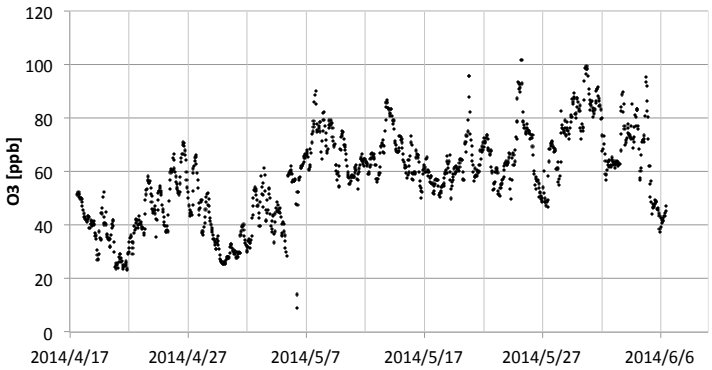

図 1. 1 時間平均 O3 濃度.

Variations of O_3, CO, CO_2 and CH_4 concentrations at Mt. Happo

*S. Okamoto, H. Tanimoto, H. Nara (National Institute for Environmental Studies)