

B-8 有機エアロゾルの地域規模・地球規模の気候影響に関する研究

(2) 有機エアロゾルのキャラクタリゼーションに関する研究

① エアロゾルの化学的性状の観測に関する研究

独立行政法人国立環境研究所

大気圏環境研究領域 大気反応研究室 畠山史郎・高見昭憲・佐藤圭・李紅

<研究協力者> 独立行政法人国立環境研究所 大気圏環境研究領域 三好猛雄

平成14～16年度合計予算額 80,832千円
(うち、平成16年度予算額 25,736千円)

[要旨] 地球温暖化の将来予測に欠かせないエアロゾルの変動や、東アジア・東南アジア地域から輸送される有機物を中心としたエアロゾル(ABC)の輸送経路などを明らかにするため、AMS(エアロゾル質量分析計)を導入した。この質量分析計は飛行時間法によってエアロゾルの粒径分布を測り、四重極質量分析計によって化学成分を連続的(10分間隔)に測定することが可能である。

平成15年3月から5月にかけて長崎県福江島においてエアロゾルの観測を行った。平成15年3月25日から27日にかけてサルフェート、ナイトレート、有機エアロゾルのいずれも増加した。また粒径分布はいずれのイオンに対してもほとんど同じ形をしており観測されたエアロゾルは内部混合していたものと考えられた。質量スペクトルに解析では、質量電荷比(m/z)44のシグナルが強くカルボキシル基など酸化された有機物の割合が高かった。後方流跡線解析との比較により、中国から気塊が来た場合にはサルフェートの濃度が高く、韓国・日本から来た場合には有機物の濃度が高いことがわかった。東シナ海北部の日本や韓国沿岸では、春季、平均的にはサルフェートより少し有機物の濃度が高いことがわかった。

平成15年10月より沖縄辺戸岬にある国設酸性雨観測所においてエアロゾルの連続観測を行った。平成16年3-4月にはエアロゾル、CO、水銀の総合的な観測を行った。サルフェートに対する有機物の比が小さく、エアロゾルの主成分はサルフェートであった。辺戸ではSO₂の濃度は低く、輸送中に硫化物の酸化が進んだものと考えられる。有機物の質量スペクトルでもm/z=44のシグナルが強く酸化された有機物の割合が高かったと推定される。辺戸でのS/CO比は中国での比の約5分の1になっており、輸送中に硫黄化合物はかなり消失していることがわかった。

[キーワード] 有機エアロゾル、エアロゾル質量分析計、ABC、福江島、沖縄辺戸岬

1. はじめに

エアロゾルは地球・地域の気候を支配する放射収支に大きな影響を持っていることが知られているにもかかわらず、温室効果ガスに比べて、その実態の解明が遅れている。それは、エアロゾルによる放射強制力はその空間分布のみならず、サイズ、形状、化学組成などに依存しており、

その発生、成長、変質、移流、消滅の過程を詳細に捉えることの困難さに起因している。モデルによって温暖化の将来予測を精確に行うためには、これらエアロゾルによる放射強制力をタイプごとに、空間分布を考慮して精確に求めなければならない。一方、アジア地域においては、南アジアから東南アジア、東アジアの広い地域において高さ3kmにも及ぶ密度の高いヘイズ

(Atmospheric Brown Clouds, Asiaと命名された)がかかっていることが発見された。モデルの結果からは、炭素質の粒子が東南アジアから中国南部を越えて日本にまで到達していることがうかがえる。このヘイズの粒子は主に硫酸塩、硝酸塩、有機物、黒色炭素からなっており、地域規模・地球規模の気候や水循環、農業や人間の健康にも多大な影響を及ぼしている可能性があることが指摘されている。我が国に飛来するエアロゾルの化学的性状や輸送経路を明らかにすることはアジア由来の有機エアロゾルの我が国やさらには太平洋地域への影響を明らかにする上で重要であり、エアロゾルの化学成分の変動を気象要素の変動とともに詳細に調べ解析することが必要である。しかし従来のエアロゾルの化学組成の時間変動測定に用いられてきたフィルターサンプリングでは短くとも数時間に1つのサンプルしか採れないため、時間分解能をあげるができなかった。本研究では、エアロゾル質量分析計によってエアロゾル化学成分濃度の変動を短い時間スケールで測定して、エアロゾルの輸送経路や発生源を明らかにすることを目指した。

2. 研究目的

有機エアロゾルの観測を推進し、アジア地域を覆うヘイズについての生成機構、広域空間分布と輸送過程、気候変動に与える影響などを解明すること、および、温暖化気候の精緻化を進めることにより国際的な環境問題の解明に貢献することを目的とする。

3. 研究方法

有機エアロゾルを含む大気エアロゾルのキャラクターゼーションを行うため、エアロゾル質量分析計 (aerosol mass spectrometer ; AMS / Aerodyne Research Inc.)を導入し、長崎県福江島や沖縄県辺戸岬に設置し観測を行った。図1に福江島、辺戸岬を含む東アジアの概略図を、図2にはAMSの模式図を示す。AMSは大気エアロゾルの化学組成や粒径分布を高時間分解能(10分間隔)で分析できる装置である。AMSに関してはこれまでにいろいろな文献が公表され、その性能、特性に関して詳細に記述されている¹⁾⁻⁴⁾。AMS

ではエアロゾルの化学組成や粒径分布は以下のように得られる。AMS に導入された大気サンプルは0.1mmのオリフィスとエアロダイナミックレンズを通過し、ガスと粒子(エアロゾル)に分離さ

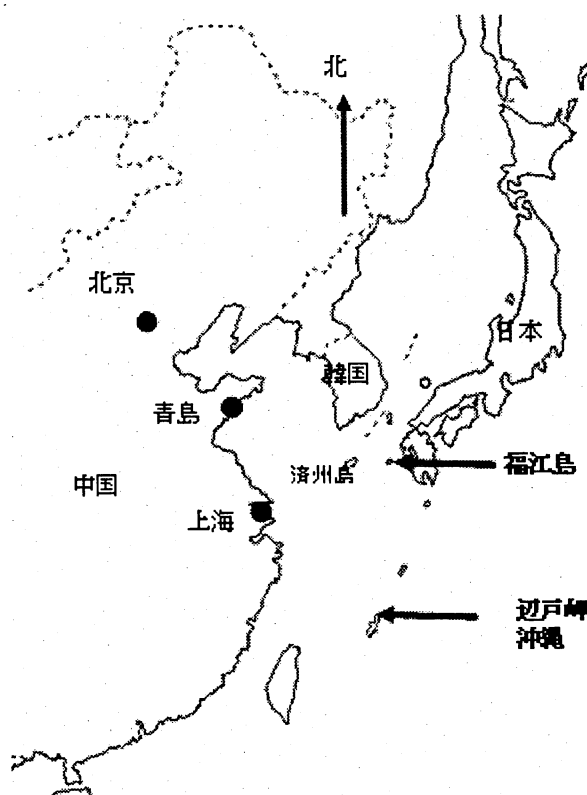


図1 福江島、辺戸岬と東アジア地域

れ、粒子線ビームを生成する。粒子線ビームは600℃に加熱された蒸発器（タングステンのプレート）に衝突し粒子中に含まれる物質は蒸発する。蒸発した分子は電子衝撃法（70eV）によりイオン化された後、四重極型質量分析計に導入され、化学組成情報（質量スペクトル）を得る。化学組成情報を得る設定を質量分析（Mass）モードと呼ぶ。Massモードでは1から300までの質量電荷比（mass to charge ratio; m/z ）を掃引する。ただし、600℃では蒸発しない元素状炭素、土壌粒子、金属粒子などの組成情報は得られない。

粒径分布情報を得る設定を飛行時間分析（Time-of-Flight ; TOF）モードと呼ぶ。エアロダイナミックレンズを通過した粒子線ビームはアパチャー（小さい穴）を通過して 10^{-3} torr程度の真空中に超音速膨張する。超音速膨張の過程で粒

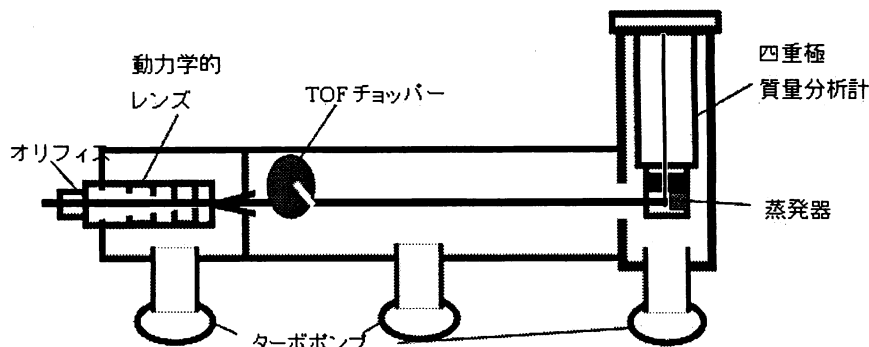


図2 AMSの模式図

子はその重量に応じて加速される。飛行時間のゼロ点を決めるために粒子線ビーム中にチョッパーを導入し、チョッパーから検出器までの粒子の飛行時間を解析することによりエアロゾルの粒径分布の情報（真空中での動力的直径； dva ）を求めることができる。ここで真空中の動力的直径とは自由分子噴流中での動力的直径のことである^{5),6)}。サイズがわかっているポリスチレンラテックス（PSL）粒子を用いて飛行時間と粒径の校正曲線を作り、飛行時間から dva への変換を行う¹⁾。今回の観測ではTOFモードとMassモードを30秒おきに交互に繰り返し、のべ5分ずつ平均をとり10分間隔で測定値を記録した。TOFモードでは大気エアロゾルで重要と思われるサルフェート、ナイトレート、アンモニウム、クロライド、有機物に対応する質量電荷比（ m/z ）に四重極型質量分析計を設定し測定した。

データ解析はIgorというソフトウェアをベースに作られたプログラムを用いて解析した^{2,3,7,8)}。基本的には、四重極型質量分析計で測定されたイオンの電流値を硝酸アンモニウムで校正したイオン化効率(Ionization Efficiency; IE)を用いて重量濃度に変換する。ただし硝酸アンモニウム以外の物質ではイオン化効率（IE）は異なるので相対的イオン化効率（Relative Ionization Efficiency; RIE）をもちいた。RIEは実験室的に決められており^{4,8,9)}、アンモニウムは4から4.5、ナイトレートは1.1、サルフェートは1.2、有機物には1.4という値を使った。アンモニウムに関しては硝酸アンモニウムを用いたイオン化効率の校正時の値を今回の結果では用いた。

粒子線ビームが蒸発器に衝突してエアロゾル粒子は分子状になるが、エアロゾル粒子の化学成分により粒子形状が異なるため、チャンパー内での粒子捕集効率（Collection Efficiency; CE）が化学組成により異なる可能性がある⁶⁾。サルフェートが主たる成分であるエアロゾルでは、大気取り入れ用の配管内での相対湿度が低い場合に、AMSの重量濃度と他の測定器の重量濃度を比較すると、結果に2倍の差があることがわかっている^{7,10-13)}。我々の測定では、サルフェートが主成分であり、相対湿度もそれほど高くなく、また、各成分の粒径分布が似ている（内部混合の可能性

が高い) ことから、粒子捕集効率 (CE) を0.5とした。

有機物の定義であるが、質量スペクトルから得られる重量濃度のうちで、大気中のガスの主成分である窒素や酸素、またエアロゾル中の無機成分 (サルフェート、ナイトレート、クロライド、アンモニウムなど) として同定できないものを有機物としている。有機物の重量濃度は炭素重量ではなく、炭素、酸素、窒素、水素を含む重量濃度である。

AMSを国立環境研究所に設置し正常に作動することを確認した後、2003年 (平成15年) 3月中旬、APEX (Atmospheric Particulate Environment Change Studies) 観測期間に合わせて長崎県五島列島福江島 (図1) の大気環境観測施設にAMSを移動・設置し、調整を行った上で観測を開始した。大気エアロゾルのサンプリングは、観測施設のダクトより1/2インチ銅管を使用して屋内にサンプル管を引き込み、途中でPM_{2.5}サイクロン (R&P) を導入してダストなどの大粒子をカットしたあとAMSに接続した。吸引ポンプの流量はPM_{2.5}サイクロンの性能に合わせ16.6 l/minとした。配管の途中にはAMSの他にCO₂計 (Vaisala)、湿度・温度計 (Vaisala) も設置した。APEXの集中観測 (3月中旬から4月中旬) と同期している時期には、エアロゾルのフィルターサンプリング、大気微量化学種のモニターやエアロゾルライダーによる観測、およびスカイラジオメータなどによる放射収支の観測も行われた。APEX期間のあとも、国内でのエアロゾルの集中観測と同期するため5月10日から6月4日まで観測を継続した。

2003年 (平成15年) 10月からは沖縄県辺戸岬 (図1) にある国設酸性雨観測施設にAMSを設置し通年観測を開始した。酸性雨測定所は海に面した高台に建っており、周囲には民家や建物などがほとんどない。このため、採取された大気試料は人間活動に伴うローカルな放出の影響をほとんど受けていないと考えられた。大気エアロゾルのサンプリング法は福江島の場合とほぼ同様である。ただしサイクロンの流量は3.0 l/minのものをを用いた。この観測ではAMSの他にも、オゾン、CO計や、炭化水素分析計、TEOM、カーボンモニター、スカイラジオメータ、カーボンモニター、硝酸分析計、水銀分析計、フィルターサンプリングなども適宜追加してエアロゾルの総合的な観測が遂行できる体制を構築した。

4. 結果・考察

(1) 2003年春季福江島での観測
2003年には国立環境研究所でのAMSの調整とつくばでの試験的な測定に続き、長崎県福江島で3月中旬からAPEX期間に合わせて連続観測を行った。

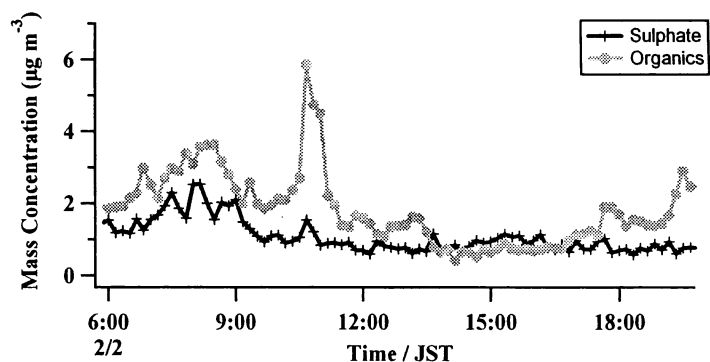


図3 国立環境研究所 (つくば) におけるサルフェート有機物の経時変化の観測

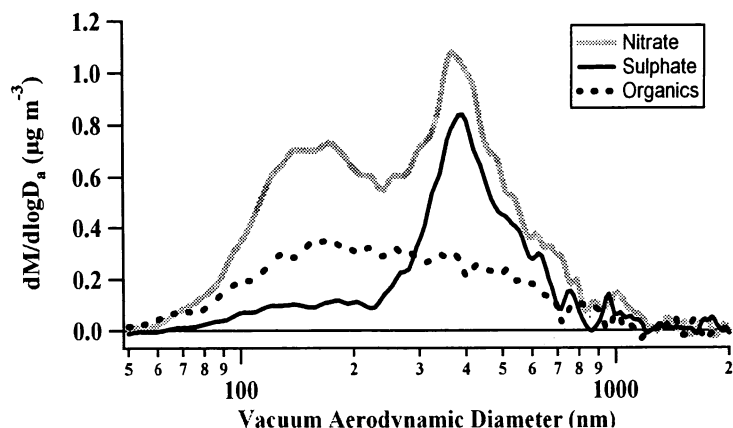


図4 国立環境研究所で測定した粒径分布

①AMS観測の特徴

AMSの特徴として、ほぼ実時間でサルフェートなど主要な化学成分を定量的に測定できること、および、PM_{1.0}に相当する粒子の粒径分布情報が同時に得られることが挙げられる。つくば市の国立環境研究所で測定したサルフェートと有機物の重量濃度の観測例を図3に、また、粒径分布の観測例を図4に示す。AMSでは粒子の透過率は0.07–0.7μmの範囲で100%であり、大気エアロゾルを全量測定しているわけではないことには注意を要するが、従来法では測定が非常に困難であった、高い時間分解でのエアロゾル化学成分に関する情報と、PM_{1.0}に相当する粒子の粒径分布情報が同時に得られる。図4の粒径分布の測定例は、2月2日の17:10から翌0:00にかけて国立環境研究所で観測された結果である。これを

見るとサルフェート、ナイトレート、有機物は明らかに異なる粒径分布を示している。このようなケースではサルフェートと有機物は外部混合していると推定される。

②福江島でのエアロゾル化学成分の特徴

重量濃度変化;エアロゾル中の各成分に関する重量濃度の経時変化を図5に示す。測定期間は3月19日から4月16日までである。

サルフェートの重量濃度は3月25-27日、4月7-10日、4月12-14日に高かった。明らかな日変化は観測されていない。重量濃度増加は数時間かかり、高濃度は数日続いていた。これは局地的なエアロゾルを測定しているのではなく、その地域全体のエアロゾルを観測していると考えられる。図6にHYSPLIT4で計算した後方流跡線解析の結果を示す^{14,15}。後方流跡線解析によると、サルフェートが高濃度の場合には気塊は中国大陸から飛来していた。典型的な後方流跡線（3月26日）を

図6aに示してある。ナイトレートとアンモニウムは、濃度は低いですが、サルフェートなどと同じような傾向を示す。高濃度の有機物が観測されたのは3月23、25、28、30、4月5-7、8、14日であった。後方流跡線解析によると気塊は韓国や日本から飛来していた（図6b）。有機物の経時変化はしばしば、サルフェートやアンモニウムと異なっていた。例えば、3月23日、4月5-6、14日はサルフェートなどと非常に異なっており、エアロゾル中の化学組成が変動していることを示している。

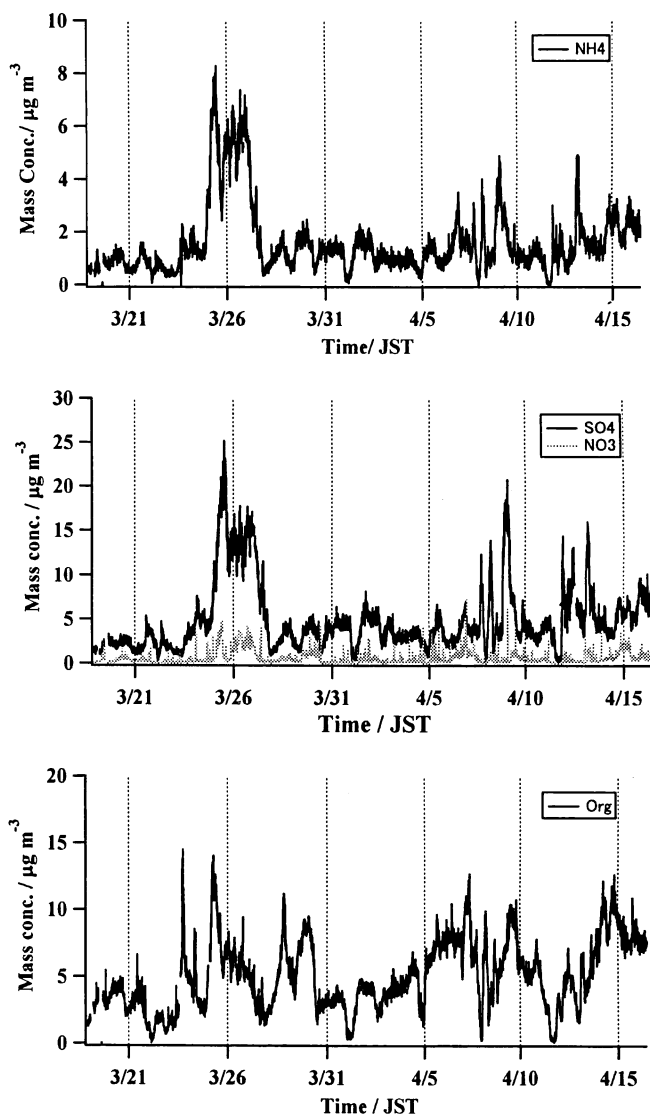


図5 2003年3-4月長崎県福江島においてAMSで観測したエアロゾル化学成分の経時変化

中国からの黄砂（ダスト）は春季にしばしば観測されるが、APEX期間中に福江島の地上付近で観測されたのは4/13のみであった。

平均濃度を表1に示す。アンモニウム、ナイトレート、サルフェート、クロライド、有機物の平均濃度は、それぞれ、1.6、0.56、4.8、0.07、5.0 μgm^{-3} であった。サルフェートと有機物がアンモニウム、ナイトレートなどと比べ多かった。濃度の最高値はサルフェートの方が高かったが、平均濃度は有機物の方が高かった。ナイトレートはアンモニウムやサルフェートが高濃度の時に観測された。その他にも、しばしば、シャープなピークが観測された。これは海塩など比較的大きな粒子に含まれるナイトレートが、AMSで観測されたからだと考えられる。AMSの粒子透過率は、ほぼ、 $\text{PM}_{1.0}$ に相当するが、2~3 μm 程度の粒子も動力的レンズを通過する割合はゼロではない。この大きさの粒子にナイトレートが付着していれば、重量濃度としては大きいのでシャープなピークとして観測されると考えられる。

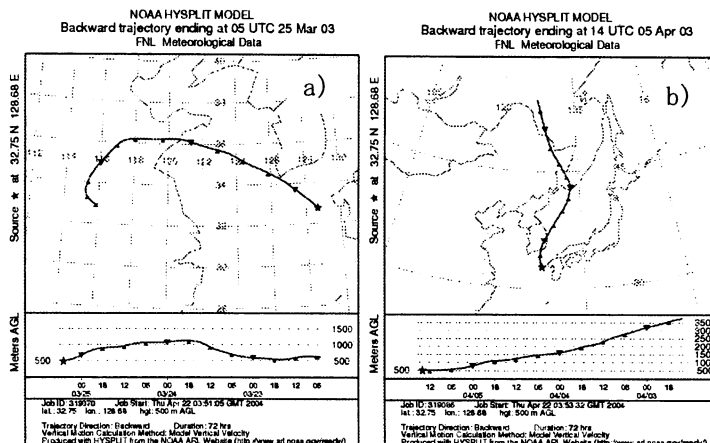


図6 HYSPLIT4を用いた後方流跡線解析の結果

表1 4つの特徴的な期間における重量濃度と比

Period	1) Sulfate in $\mu\text{g m}^{-3}$	2) Ratio of org / SO_4	3) Ratio of m44 / org	4) Ratio of NH_4/SO_4	5) Origin of air masses
A	14.6	0.49	0.13	0.98	China
B	3.46	2.21	0.15	1.00	Korea
C	4.37	1.33	0.06	0.83	Japan
D	6.41	0.52	0.14	0.41	Marine

期間 A: 3/25 3:00 – 3/27 4:00 高濃度硫酸が観測された期間

期間 B: 4/5 9:00 – 4/6 21:00 高濃度有機物が観測された期間

期間 C: 3/23 15:10 – 3/24 9:50 低m44/有機物比の期間

期間 D: 4/11 17:00 – 4/12 18:00 低アンモニウム/ナイトレート比の期間

1) サルフェート重量濃度 in $\mu\text{g m}^{-3}$

2) 有機物とサルフェートの比

3) m/z = 44 と有機物の比

4) アンモニウムとサルフェートの当量濃度比

5) 後方流跡線解析の結果；HYSPLIT4^{14,15)}を利用

ACE-Asiaの集中観測では、二台のエアロダイナAMSがエアロゾル化学組成の観測に用いられた^{16,17)}。Toppingらは韓国済州島で2001年4月13–29日にかけて観測を行った¹⁶⁾。済州島は福江島の北約200kmに位置している。そこでのアンモニウム、ナイトレート、サルフェート、有機物の平均濃度は、それぞれ、1.48、0.51、3.09、3.49 μgm^{-3} であった。これは、今回の福江島の観測結果と同レベルの濃度である。サルフェートと有機物が主成分であり、ナイトレートは全般的に低濃度で、

時折大粒子側で観測されていた。済州島でもサルフェートに対し有機物が少し多かった。Toppingらの測定は我々の測定と比較して矛盾のないものである。BahreiniらもAMSを用いてエアロゾルの化学成分を行った¹⁷⁾。彼らは、岩国基地をベースとし、東シナ海から西日本上空を飛行し観測した。濃度レベルは済州島や福江島の観測と似ており、高度約1000-3000mでアンモニウム、ナイトレート、サルフェート、有機物の平均濃度は、それぞれ、1.58、0.55、2.34、3.65 $\mu\text{g m}^{-3}$ であった。

化学組成の変動；次に、エアロゾル化学成分の変動について示す。例えば、3月25-27日にかけてサルフェートは最高で25 $\mu\text{g m}^{-3}$ でありそのときアンモニウムと有機物の濃度は、それぞれ、10、15 $\mu\text{g m}^{-3}$ であった。サルフェートの濃度は有機物よりかなり高い。これに対し、4月5日頃では有機物の濃度は10 $\mu\text{g m}^{-3}$ であったのに対し、アンモニウム、サルフェートの濃度は、それほど増加していない。有機物は大きなひとつのピークだったのに対し、サルフェートは二つの小さなピークであった。また有機物の濃度はサルフェートの濃度に比べかなり多かった。各化学成分の濃度変動を検討するため、各成分の重量濃度の割合を計算した。重量濃度の割合とは、AMSで測定された各成分の重量濃度の全体の重量濃度に対する割合である。全体の重量濃度はAMSで測定されたアンモニウム、サルフェート、ナイトレート、クロライド、有機物の総和と定義する。結果を図7に示す。見やすくするため図にはサルフェート、有機物を示す。80%以上の重量がサ

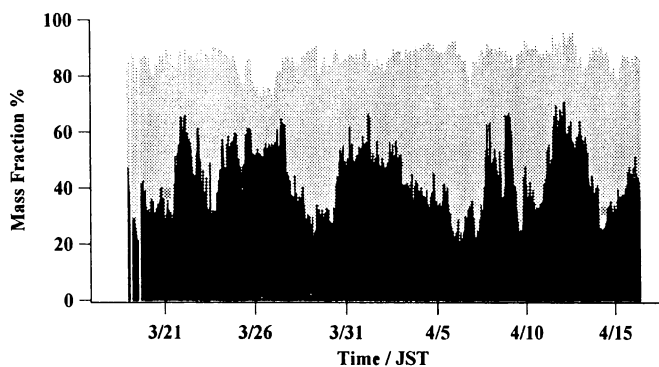


図7 サルフェート（黒）と有機物（灰色）の重量濃度の割合の変動

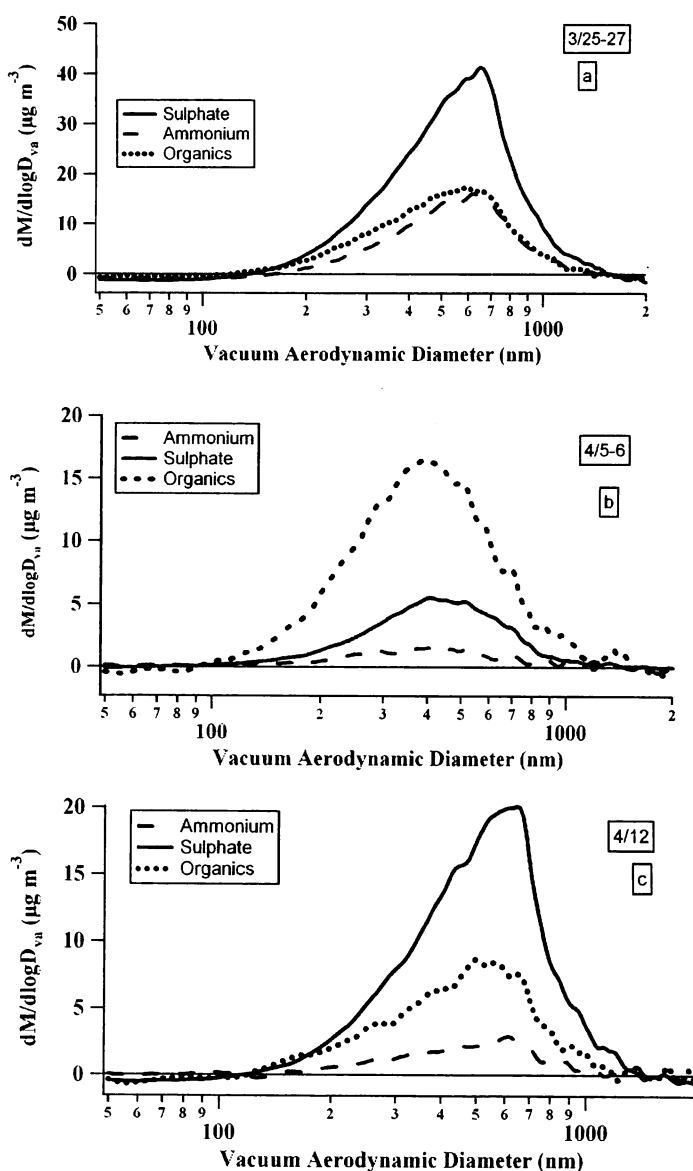


図8 AMSで観測した福江島でのエアロゾルの微小粒子の粒径分布

ルフェートと有機物で占められており、高濃度のサルフェートが観測された期間ではサルフェートの割合が60%近くに達している。また有機物の濃度が高いときには、有機物の割合がエアロゾルの50%を占めていることもあった。AMSはPM1.0程度の600°Cで蒸発する成分しか観測していないが、微小粒子ではサルフェートと有機物の重量濃度が非常に高い割合になっていることは特徴的である。またサルフェートと有機物の割合が数日おきに変動しており、これは気塊の履歴を反映しているものと考えられる。

粒径分布と質量スペクトル；AMSのひとつの特徴は粒径分布と質量スペクトルがほぼ同時に観測出来ることであるが、ここで、福江島で観測された特徴的な粒径分布と質量スペクトルを示す。粒径分布は図8に質量スペクトルは図9に示す。

サルフェートの重量濃度は3月25日ごろと4月5日ごろで非常に異なるが、粒径分布はよく似ている（図8 a、b）。図8 c は4月12日の

サルフェートの粒径分布であるが、これも図8 a、bとよく似ている。4月12日はアンモニウムの濃度が非常に低い期間で、サルフェートの濃度が過剰であったときである。後方流跡線解析によると、気塊は東シナ海上空に滞在していた気塊であった。これは海洋の影響があると考えられる。サルフェートの真空中の動力的直径のピークは500-700nmであり、accumulation mode（蓄積モード）にピークがある。気塊の履歴は異なるが、サルフェートの粒径分布はあまり変化が無く、日々同じような形をしていた。これはACE-Asiaの結果^{16,17)}ともよく一致している。また、有機物やアンモニウムの粒径分布がサルフェートとよく似ていることである。つくば市での観測では、図4に示したように、有機物やナイトレートはしばしば二山の分布（bi-modal distribution）を示す。ナイトレートは150nmと400nmにピークを持っており、有機物は150nmにピークを持っていた。これに対し、サルフェートのピーク位置は400nmであった。これは、サルフェート、ナイトレート、有機物は異なる粒子上に存在していることを

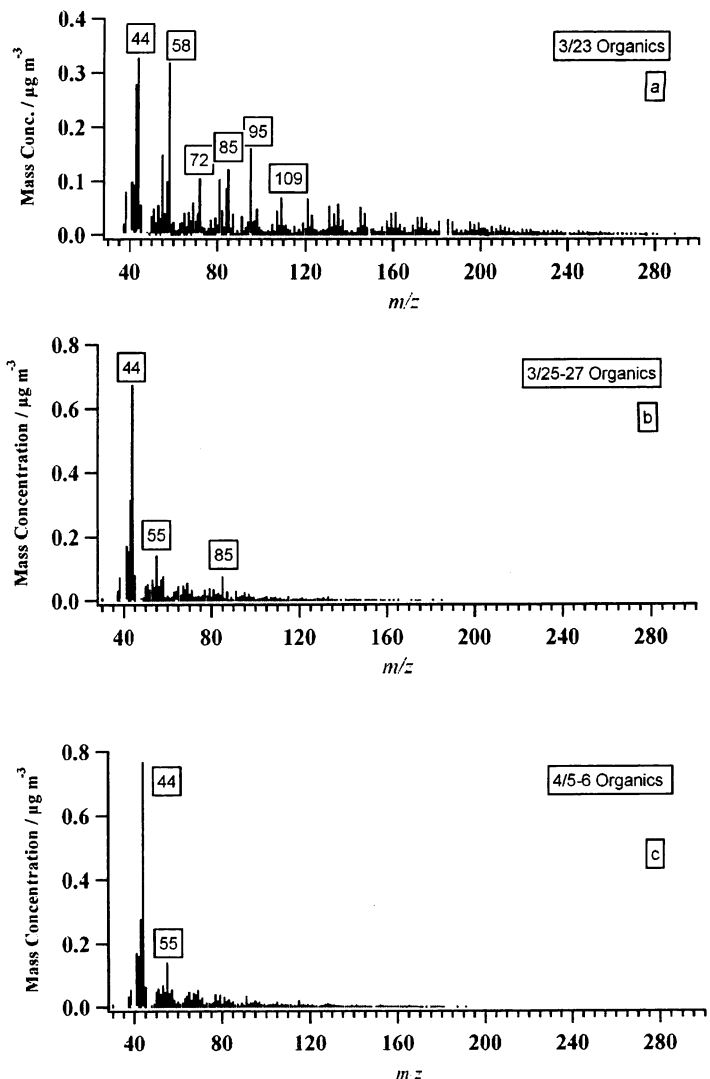


図9 AMSで測定した福江島での質量スペクトル。見やすくするため有機物のみ載せている。図中の数字はm/z（質量電荷比）である。

示している（外部混合）。また、小さい側のピークは比較的新しく生成した”Fresh”な粒子であり、大きい側のピークはバックグラウンドの粒子と同化した比較的古い”Aged”な粒子であると考えられる。粒径分布の図を見るとアンモニウム、有機物ともにサルフェートと同じような粒径分布をしており、小さい側のピークがないことから、各成分が内部混合をしたAgedな粒子を福江では観測していたと考えられる。

サルフェートと有機物の重量濃度は3月25日ごろと4月5日ごろで非常に異なるが、質量スペクトルはよく似ている（図9 b, c）特徴は、 $m/z=44$ のシグナルが強く、高質量側のスペクトル ($m/z>100$) があまり見られないことである (m/z は質量と電荷の比)。これは、辺戸で観測されたエアロゾルには酸化された有機物が含まれていたことを示している。3月23日に有機物が増加したが、そのとき観測された質量スペクトルは他の二つとは異なっている（図9a）。後方流跡線解析によると、気塊は九州上空から飛来していた。この場合は $m/z=43,44,55,58$ が大きかった。 $m/z=43,55$ などはケトンなどに由来するフラグメントであり、都市部の影響が見られる。また $m/z=44$ が大きくこれはCOOフラグメントに由来しているため、この場合も有機物は酸化されていたと考えられる。

③無機成分の特徴と各成分のバランス

図7に示すように、エアロゾルの化学成分は大きく変動している。そのなかでも、アンモニウムとサルフェートの当量比はエアロ

ゾルのイオンバランスを考える上で重要である。ここで無機成分の濃度は neqm^{-3} で表される当量濃度を用いた。図10にはアンモニウムとサルフェートの当量濃度比を示す。ドットは各測定値の比であり、実線は9点の移動平均の値である。黒い線は比が1より大きい時を示し、灰色は1より小さい時を示す。当量濃度比を見てみると1より小さい場合が多くこれは当量比で計算してもサルフェートが過剰であることを示している。等量濃度比のこの期間の平均は0.88であった。

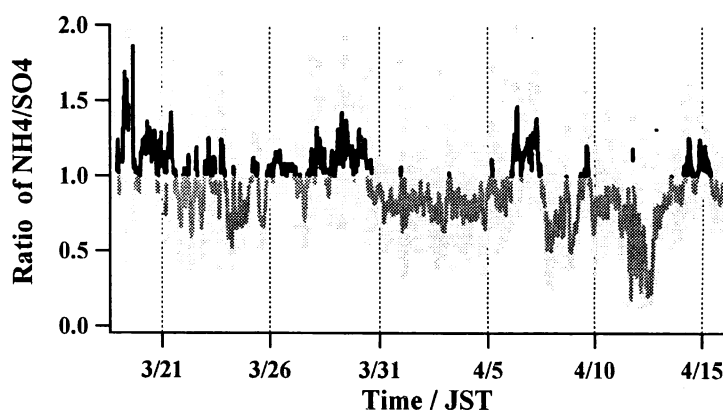


図10 アンモニウムとサルフェートの比。点は各測定点の比であり実線は9点の移動平均値である。図中の黒い実線は比が1より大きい時を、灰色は1より小さい時を表す

AMSは微小粒子のみを測定しているが、アンモニウムとサルフェートは通常ほとんど微小粒子側に存在している。Shimoharaら¹⁸⁾は福江島に於いてアンダーセンサンプラーを用いて粒径別のエアロゾルの化学組成を検討した。アンモニウムとサルフェートは主に微小粒子側 ($\sim 1\mu\text{m}$) に存在し、カルシウムとナイトレートは主に粗大粒子側 ($>3.3\mu\text{m}$) に存在していた。マグネシウム、ナトリウム、クロライドなども粗大粒子側に存在していた。彼らは85%の非海塩起源のサルフェートは微小粒子に存在し、97%のナイトレートは $1.1\mu\text{m}$ より大きな粒子に存在していると報告している。Toppingらも、impactorの微小粒子で非海塩起源のサルフェートとアンモニウムの相関が強かったと報告している¹⁶⁾。Hatakeyamaらは2001年春に、福江島から済州島の南方で航空機観測を行い、

浮遊粒子を捕集してイオン成分を解析した¹⁹⁾。その結果サルフェートとアンモニウムの高い相関を見だし、アンモニウムとサルフェートの当量比は0.9であった。これは、福江島での我々の結果に非常に近い値である。それに対し、サルフェートとカルシウムの間には相関は見られなかった。このことは、アンモニウムとサルフェートは同じ粒子に存在し、ナイトレートとカルシウムは、サルフェートとは異なる粒子上に存在していたことを示している。これらのことより、微小粒子ではサルフェートとアンモニウムが無機物の主成分であり、カルシウムやマグネシウムなどは微小粒子にはほとんど存在せず、サルフェートとアンモニウムのイオンバランスにはほとんど寄与していないことを示している。そして、福江で測定されたエアロゾルではサルフェートが少し過剰であり、アンモニウムとのバランスを考える範囲では少し酸性側に偏っていたと考えられる。ただしバイサルフェートの存在も考えられるため、当量濃度比が0.5-1.0の範囲では中和されていたものと思われる。

ナイトレートは通常粗大粒子側に存在しているとされるが、今回のAMS測定では何度かナイトレートを観測している。理由のひとつとして、海塩など少し大きめの粒子がAMSに引き込まれ、結果としてナイトレートが観測されていることが挙げられる。この場合には、粒径分布を見ると

>1 μm 付近に重量が集中しており、通常主に測定している微小粒子ではなく、海塩起源などの粒子に付着していたナイトレートと判断出来る。これ以外に、サルフェートやアンモニウムと同じ粒子上にナイトレートが存在していたと思われる例がある。例えば、3月25-27日にかけてナイトレートは40-60 $\mu\text{g m}^{-3}$ 程度で数日継続して観測された（図11）。そのときの粒径分布を図12に示す。粒径分布がアンモニウムやサルフェートと類似していることから、ナイトレートもサルフェートなどと同じ粒子上（微小粒子上）に存在していたと考えられる。これはナイトレートが、輸送された後でもアンモニウムやサルフェートと内部混合していたことを示している。Hatakeyamaらも、中国大陸から汚染気塊が飛来してきたとき、やはり、アンモニウムとナイトレート

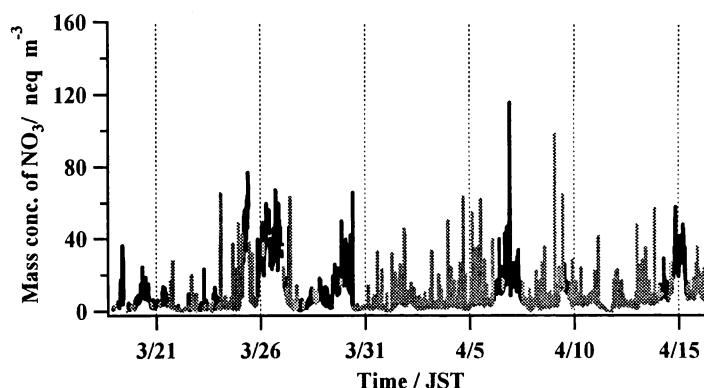


図11 ナイトレートの当量濃度の経時変化。図中の黒い実線はNH₄/SO₄の当量濃度比が1より大きい時を、灰色は1より小さい時を表す

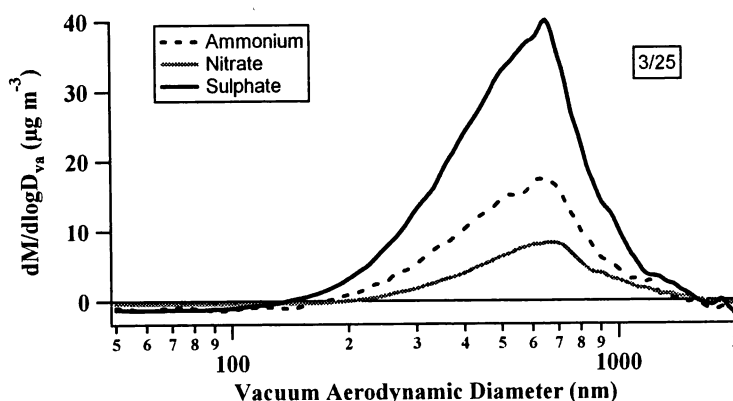


図12 ナイトレートの濃度が高いときの粒径分布

る¹⁹⁾。これは、2001年3月21日に観測されたが、このとき汚染気塊は高気圧下にあり下方に押し込まれていた状態で黄砂（ダスト）の前方に位置し、ほとんど黄砂（ダスト）と混合しなかったようである。このような場合ナイトレートは微小粒子にサルフェートなどと一緒に保持される。また、今回のナイトレートが高い期間（3月25-27、28-30日、4月6-7、14-15日）の場合、後方流跡線解析によると気塊は中国中部沿岸域（上海から青島付近）から2日以内で来ている（図6a）。その付近は中国でも人口が密集し、都市化・工業化が進んでいるところである。ナイトレートは、都市域や工業化されている地域では微小粒子に多く含まれている。今回の場合、発生源で微小粒子に含まれたナイトレートが福江島の観測地点にダイレクトに飛来したため、ナイトレートが観測されたと考えられる。

アンモニウムとナイトレートの当量比を考える上で4月11-12日は特異な日である。アンモニウムとナイトレートの当量濃度比は0.2まで低くなった。しかし粒径分布（図8c）や質量スペクトルは他の期間と比べてあまり違いがない。これは気塊が長距離輸送され、その間に化学成分は酸化され、また各成分は内部混合していることを示している。この期間、サルフェートや有機物は増加しているがアンモニウムは増加していない。後方流跡線解析によるとこの期間気塊は東シナ海上空に2日間ほど滞在していた。この期間は海洋の影響を受けていると考えられる。サルフェートはその前駆体であるSO₂やジメチルスルファイドが酸化されてサルフェートとなり、有機物も酸化が進んでいると考えられる。しかしアンモニウムは海洋からの発生源はほとんど考えられないので、結果として、サルフェートの濃度だけが増加し当量比が下がったものと考えられる。

④有機成分の特徴と酸化

有機物とサルフェートがエアロゾルの主成分であり、この2種類がエアロゾルの化学的な成分

を特徴づけている。有機物とサルフェートの比を図13に示すが、この比はしばしば2以上になる。比の平均は1.05であった。後方流跡線解析によると、有機物の高い期間は韓国や日本から気塊が飛来している期間に相当する。サルフェートと有機物の重量濃度を気塊の飛来地域と併せて表1にまとめ

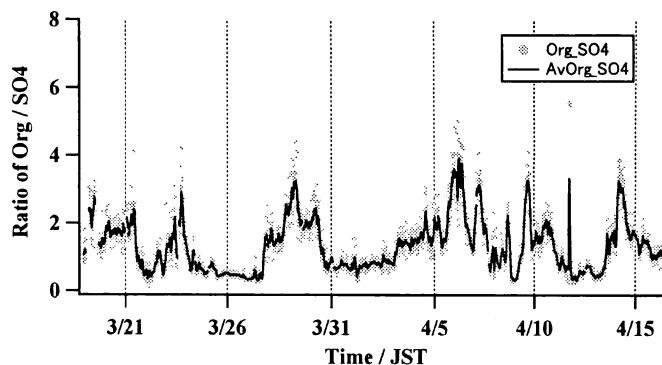


図13 有機物とサルフェートの重量濃度比。点は各測定点の比であり実線は9点の移動平均値である。

てある。有機物の重量濃度は、気塊の起源が中国の場合も韓国の場合もそれほど変わらないが、サルフェートの濃度は非常に異なっている。高

濃度のサルフェートが観測されるのは気塊の起源が中国の時である。韓国、日本が気塊の起源の場合、サルフェートの濃度は低い有機物の濃度は中国起源の時と同じである。これは日本や韓国の排出パターンが中国のそれとはかなり異なっていることに由来すると考えられる。中国では石炭がまだまだ広く利用されているが、韓国・日本では石油の利用が一般的である。このことが、福江島で観測されるエアロゾルの化学成分に反映されているのであろう。エアロゾル中に含まれる有機成分がサルフェートと並び主要成分であることは、気候への影響や雲の形成に非常に重要になると思われる。

有機物とサルフェートの比は一定ではないが、粒径分布は韓国起源の気塊の時も中国起源の気塊の時もよく似ている（図8a,b）。このことは、サルフェートと有機物が同じ粒子上の存在していることを示唆している（内部混合している）。また、質量スペクトルも両方の期間で似ており、 $m/z=44$ のシグナルが有機物の中では最大であり、それは酸化が進んでいたことを示している。酸化された有機物がサルフェートやアンモニウムと混合するのは合理的である。なぜなら、炭素や水素のみからなる炭化水素は疎水性でありサルフェートなどとの混合は考えにくい、COOなどの官能基を持つ有機物は親水性でありサルフェートなどとの混合は十分考えられる。Toppingらによると¹⁶⁾、酸化された有機物中の主な成分はoxo-、hydroxyl-、ジカルボン酸、フミン様の物質と考えられており、これらは $m/z=44$ のシグナルを与え、また親水性である。このような物質であればサルフェートと高い割合で混合することも十分考えられる。

図14には $m/z=44$ と有機物の比を示している。有機物とサルフェートの比が大きく変動しているのに比べると、 $m/z=44$ と有機物の比は3月23日を除いてほぼ一定であり、その比は0.14であった。この比はサルフェートが高濃度の時（3月25-27日）も、有機物が高濃度の時（4月5-7日）にも一定であった。気塊の輸送期間中に有機物の酸化は進んでいると考えられるが、酸化のプロセスは非常に遅いので輸送の時間的な長さによ

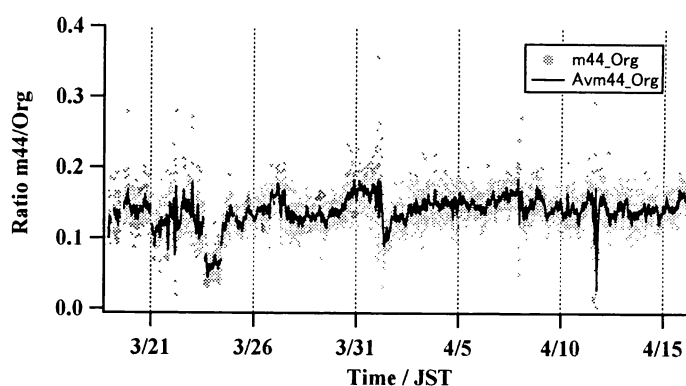


図14 $m/z=44$ シグナルと有機物の重量濃度比。点は各測定点の比であり実線は9点の移動平均値である。

って酸化の度合いが決まってくるものと思われる。沖縄辺戸岬ではこの比は0.2程度であり、より長距離の輸送が卓越しているほど、有機物の酸化が進んでいると考えられる。

DecesariらがACEAsia期間中に捕集されたエアロゾル中の有機物のサンプルを液体クロマトグラフ法とH-NMR法で分析した結果、カルボニルやカルボキシル基といった非常に酸化が進んでできる官能基を見いだしている²⁰⁾。これは我々の観測と良く一致しており、我々も $m/z=44$ のシグナルを観測している。加えてH-NMRの解析では、ACEAsiaの期間中に観測された有機物は東アジアやヨーロッパの工業化された地域から来た汚染気塊に含まれる有機物と良く一致していたことがわっている。このことは非常に酸化された有機物は中国・日本・韓国の工業化されたところが発生源であることを示唆している。

$m/z=44$ と有機物の比は3月23日に非常に低くなり、その比は0.08であった。質量スペクトルは非常に特徴的であり、重い方の質量スペクトルも観測された（図9a）。またいろいろな m/z のスペクトルが観測され、例えば、43, 55, 57, 58, 67, 69, 72, 81, 84, 85, 95, 107, 109が顕著である。 $m/z=43$ や55は都市部でしばしば観測され^{9,21)}、それらは、アルデヒドやケトンといった酸化された有機物と考えられる。また $m/z=58$ はアミド系の化合物が考えられ、 $m/z=67$ は環状化合物の可能性が指摘されている。これらの物質に関して分類整理するにはもう少し詳細な解析が必要であり、それらは現在進行中である。

後方流跡線解析によると3月23日の気塊は日本の九州周辺から飛来している。局地的な汚染気塊

を観測した可能性もあるが、有機物が高濃度になったのは午後3時頃から翌朝朝10時頃までなので、典型的な都市域での車の排出等のパターンとは異なる。明確な理由はわからないが、可能性としてはFreshな有機物が九州周辺で気塊に注入され短期間で観測点に到達したものと思われる。

(2) 2004年春季辺戸での観測

①重量濃度の経時変化

2004年3月から4月にかけて辺戸岬において、AMSの他にカーボンモニター、CO計、オゾン計、水銀計などを用いて中国からのアウトフローとABCの観測を行った。図15にエアロゾルに含まれる主な成分の重量濃度を示す。ここでもサルフェートの重量濃度が他の物質に比べ高い時期が多かった。アンモニウムと有機物はサルフェートと似た挙動を示している。しかし、ナイトレート、クロライドは観測期間を通して非常に低かった。4月20日にはサルフェートの濃度が $40\mu\text{g m}^{-3}$ まで増加した。このとき、アンモニウムとナイトレートもそれぞれ15、 $10\mu\text{g m}^{-3}$ まで増加した。有機物も高い重量濃度を観測した。4月13,14日には鋭いピークを示しているが、これは局地的な排出であると考えられる(車の排出など)。これらの他に、3月30日と4月20日に重量濃度が高くなっている。両方のケースで濃度はだいたい $8\mu\text{g m}^{-3}$ まで増加した。

平均濃度を表2に示す。それぞれの平均濃度は、アンモニウムが2.1、ナイトレートが0.17、サルフェートが7.2、有機物が $2.2\mu\text{g m}^{-3}$ であった。表には済州島や福江島の結果も比較のために併せて載せてある。サ

ルフェートの濃度は済州島に比べると2倍程度であり、福江島の結果と比べると1.5倍であった。ナイトレートは済州島や福江島の結果の3分の1であった。有機物は福江の結果の半分程度であり、

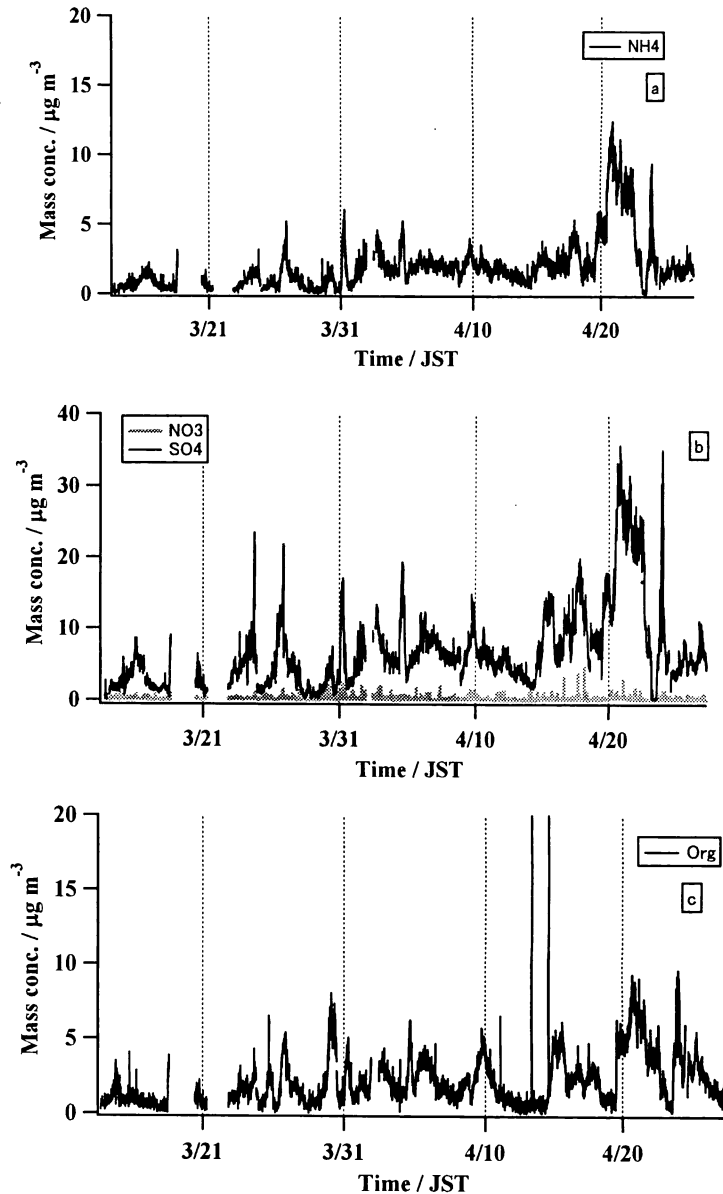


図15 2004年3-4月沖縄県辺戸岬においてAMSで観測したエアロゾル化学成分の経時変化

濟州島の3分の2程度であった。アンモニウムに関しては濟州島や福江島と同レベルであった。

濃度変動を調べるため各成分の重量濃度の割合を計算した。定義および計算方法は福江の場合と同じである。結果を図16に示す。

80%以上がサルフェートと有機物で占められている。3月27-30日にかけての有機物が多い時期を除いて、サルフェートの割合は総重量の60%以上となっている。辺戸岬ではサルフェートの割合が最も高い。これは福江の結果とは異なり、福江では有機物の割合が高かった。アンモニウム、

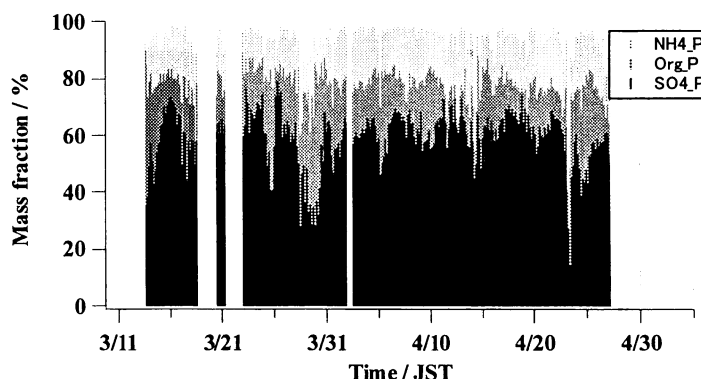


図16 アンモニウム、サルフェートと有機物の重量濃度割合の変動

サルフェート、有機物の和で重量濃度の90%以上を観測期間中のほと

んどの時期で占めていた。AMSは

土壌粒子、海塩粒子、黒色炭素などを測定しているわけではないが、1 μ m以下の粒子中では主にアンモニウム、サルフェート、有機物が主成分であった。

表2 辺戸岬での平均濃度および他の地点での濃度

Year	Period	Places	NH ₄ / $\mu\text{g m}^{-3}$	NO ₃ / $\mu\text{g m}^{-3}$	SO ₄ / $\mu\text{g m}^{-3}$	Org / $\mu\text{g m}^{-3}$	OC / $\mu\text{g C m}^{-3}$	EC / $\mu\text{g C m}^{-3}$
2004	3/13-4/27	Hedo	2.08	0.17	7.24	2.22	0.85	0.17
2003	3/19-4/16	Fukue ^a	1.61	0.57	4.88	5.06	-	-
2001	4/13-4/30	Cheju ^b	1.48	0.51	3.09	3.49	-	-
2000	Spring	Shanghai ^c	5.53	5.41	12.6	-	16.1	5.3
1999-2000	Nov-Mar	Beijing ^d	7.80	15.4	24.9	-	31.5	11.1

a This work, b Topping et al.¹⁶⁾, c Ye et al. 2003²²⁾, d He et al. 2001²³⁾

②粒径分布と有機物の質量スペクトル

典型的な粒径分布と質量スペクトルを図17に示す。見やすくするために、質量スペクトルは有機物のみ載せてある。これらの図は4月20-22日の結果である。サルフェートの真空中の動力的直径のピークは500-700nmであり、accumulation mode (蓄積モード) にピークがある。サルフェートの粒径分布はあまり変化が無く、日々同じような形をしていた。これは福江島の結果やACE-ASIAの結果^{16,17)}ともよく一致している。また、有機物やアンモニウムの粒径分布がサルフェートとよく似ていることである。都市部での観測では、図4に示したように、ナイトレートなどはしばしば二

山の分布 (bi-modal distribution) を示す。粒径分布の図を見るとアンモニウム、有機物ともにサルフェートと同じような粒径分布をしており、小さい側のピークがないことから、Agedな粒子を辺戸では観測していたと考えられる。

辺戸で観測された有機物の質量スペクトルも福江で観測された質量スペクトルと似ている。特徴は、 $m/z=44$ のシグナルが強く、高質量側のスペクトル ($m/z>100$) があまり見られないことである。これは、辺戸で観測されたエアロゾルには酸化された有機物が含まれていたことを示している。

③エアロゾルの化学成分の重量濃度の変化と酸化

表2に示したとおり、AMSで測定されたエアロゾルの化学成分の重量濃度は東シナ海沿岸で変化している。表2の北京と上海のデータはHeらおよびYeらがフィルターサンプリングで行った観測の結果から引用した^{22,23)}。観測年が異なるので注意を要するが、それぞれの観測は通年観測した中の春季のデータであり、これらは春季のデ

ータの典型と考えられる。これを見ると、アンモニウムは発生源である北京や上海で高く、他の場所では低い。ナイトレートも発生源である北京や上海で高く、他の場所では低い。辺戸と福江を比べると、辺戸ではナイトレートの濃度がさらに低くなっている。サルフェートは発生源である北京や上海で高いが、受容地域と考えられる辺戸も、中間地点の福江や済州島の濃度より高くなっている。この変動は他の成分とは異なる。AMSで測定された有機物は福江や済州島の方が辺戸よりも高い。また辺戸で測定したOC (カーボンモニターで測定した有機炭素) は上海や北京よりかなり低い。この結果を基にすると、エアロゾル中の有機物は発生源である北京や上海で高く、辺戸で最も低くなっていると推定される。

もしエアロゾルが主に輸送中の拡散や沈着など物理的な過程で起こるならば、エアロゾル中のすべての成分が同じように変動すると考えられる。すなわち、それぞれの成分が同じような割合で福江、辺戸で観測されると考えられる。しかし、実際には、福江では有機物の割合がサルフェートより多く、辺戸では有機物の割合がサルフェートより小さくなっている。

ナイトレートの濃度が低いのは、微小粒子(Fine particle)から脱離し、土壌粒子などの粗大粒子(Coarse particle)に付着するからだと考えられる^{24,25)}。有機物も発生源である北京や上海で高く、受容地域の辺戸で低くなっている。OCとサルフェートの比は北京や上海では約1.3であるが、辺戸

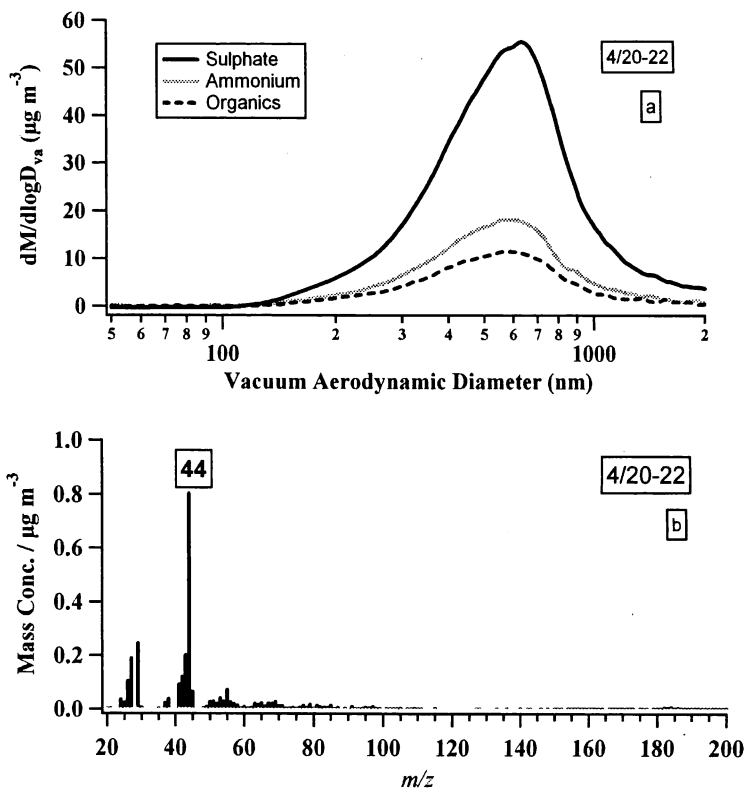


図17 AMSで観測した辺戸岬でのエアロゾルの微小粒子の粒径分布と質量スペクトル

では0.11である。またAMSの有機物とサルフェートの比は福江や済州島では1.0-1.1であるが、辺戸では0.3になっている。発生源から中間地点、受容地域にかけて漸減しているのは輸送中の拡散や沈着によるものと考えられる。それに対し、サルフェートは辺戸での観測結果の方が福江や済州島より高い。これは物理的な過程だけでは説明出来ない。

サルフェートとSO₂の重量濃度の比は、1999-2000の上海での観測によると0.27であった²⁶⁾。この値を用いるとSO₄²⁻/SO_yの比は0.2となる(SO_y = SO₄²⁻ + SO₂)。Hatakeyamaらは2001年春に福江島付近で飛行機観測を行った¹⁹⁾。サルフェートの濃度は25µgm⁻³であり、SO₂の混合比は10ppbv (27µgm⁻³に相当)であった。SO₄²⁻/SO_yの比は約0.5であり、上海に比べて少し高い。辺戸ではSO₂の混合比は非常に低く(0.1ppbv程度)、ほとんどがサルフェートであるため、SO₄²⁻/SO_yの比は

ほぼ1に近い。このサルフェートとSO₂の重量濃度の比が発生源から受容地域にかけて徐々に増加していくのは、輸送中の硫黄化合物の酸化とサルフェートへの変換が起こっているからだと考えられる。アンモニウムとサルフェートの当量濃度比を図18に示す。当量濃度はneqm⁻³の単位で計算した。各点はそれぞれの測定値の比であり、実線は9個の点の移動平均である。当量濃度比はしばしば1より小さくなって

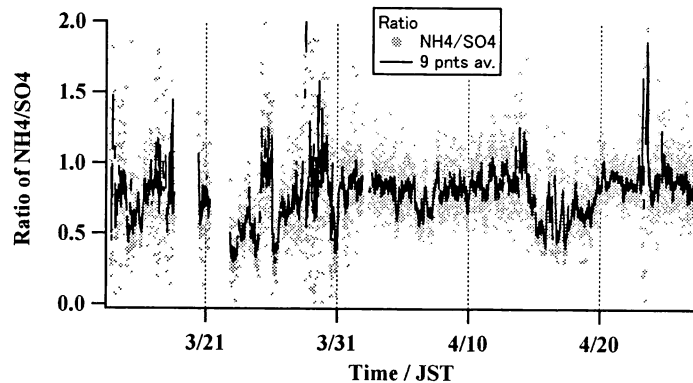


図18 アンモニウムとサルフェートの当量濃度比。点は各測定点の比であり実線は9点の移動平均値である。

おり、サルフェートはアンモニウムより過剰となっていることが多い。当量濃度比の平均値は0.77であり、これは福江の0.88、済州島の1.3、上海の1.2、北京の0.84に比べ少し低くなっている。

HYSPLIT4^{14,15)}をもちいて後方流跡線を計算し、気塊の履歴を推測した。4月20-24日には高濃度のサルフェートが観測されたが、後方流跡線解析によると気塊は中国中央部(青島、上海)から飛来していた(図19a)。

この期間のアンモニウムとサルフェートの当量濃度比は0.88である。これに対し3月23-24日、4月16-19日はアンモニウムとサルフェートの当量濃度比が最低で0.5まで下がっている。後方流跡線解析によると気塊は日本の南方から飛来していた(図19b)。この期間は海洋の気塊の影響を受けていたと考えられる。海洋上では、サ

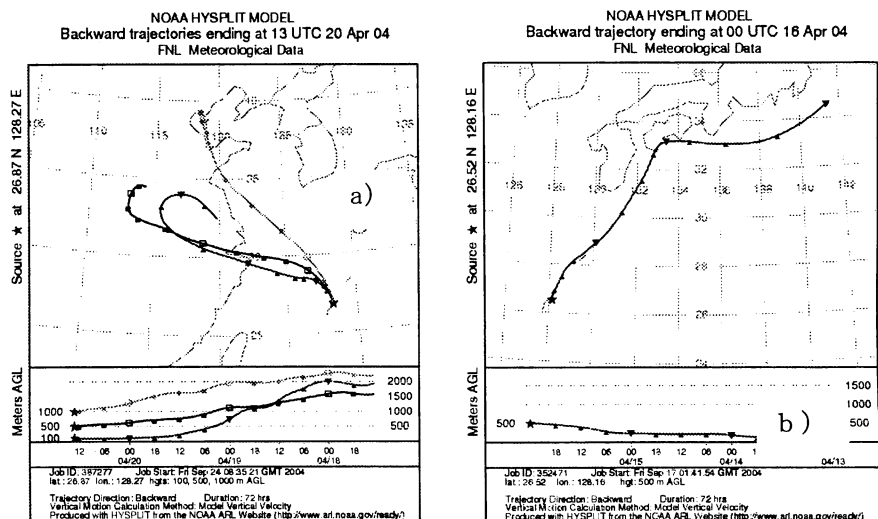


図19 HYSPLIT4を用いた後方流跡線解析の図

ルフェートの前駆体であるSO₂の酸化が進むと考えられており²⁷⁾、その結果サルフェートの割合が増加していると考えられる。

アンモニウムの変動は特徴的である。アンモニウムの濃度は北京や上海と比べると福江や辺戸では低くなっている。中国大陸から福江や済州島に来る間には、輸送中の拡散や沈着でアンモニウムは消失しているのではないかと考えられる。しかし、辺戸のアンモニウムの濃度は福江や済州島での測定結果とあまり変わらない。アンモニウムとサルフェートの当量濃度比も0.8-1.3の範囲で極端な違いはない。福江や済州島から辺戸に気塊が輸送される間アンモニウムの濃度は減少していないように見える。海洋からのアンモニウムの供給という可能性も考えられるが²⁸⁾、海洋上を飛来した気塊ではアンモニウムとサルフェートの当量濃度比が非常に低くなっているため、海洋からのアンモニウム供給の可能性は低いと考えられる。もう一つの可能性としては、気相中のアンモニウムが大気中でサルフェートと結合し、エアロゾルに取り込まれる可能性である。最近Hayamiは福江島で気相中とエアロゾル中のアンモニウムの濃度を測定した。それによると濃度はエアロゾル中（微小粒子側）では2.25 $\mu\text{g m}^{-3}$ 、気相中では0.5 $\mu\text{g m}^{-3}$ であった。辺戸でのアンモニウムの濃度は測定していないのでわからないが、気相からのアンモニウムの供給がエアロゾル中でのアンモニウムの濃度の維持に少なからず関わっているかもしれない。もう少し詳細な観測が必要である。

④硫黄化合物に対するCOの比

都立大梶井研の協力を得てCOの濃度を同時期に測定した。その結果を基にS/COの比を求めた。中国ではStreetsらがCOとSO₂の排出量を推定している²⁹⁾。それによるとCOは116TgでSO₂は20.4Tgである。SO₂中のSの重量相当分は半分であるから、排出量推計を基にすると、S/COの比は約0.09である。辺戸でのCOとAMSで測定したサルフェートの相関を取り、その傾きを求めると0.068であった。Sの重量はサルフェートの3分の1であることを考慮すると、辺戸でのS/CO比は約0.02である。辺戸でのS/CO比は中国での比の約5分の1になっており、COの化学反応による生成が無視出来ると仮定すると、輸送中に硫黄化合物は約5分の1まで取り除かれていることを意味している。

(3) 2003年10月から2004年7月にかけての通年観測によるエアロゾル化学成分の季節変化

①沖縄県辺戸岬における観測（2003年10月～2004年7月）

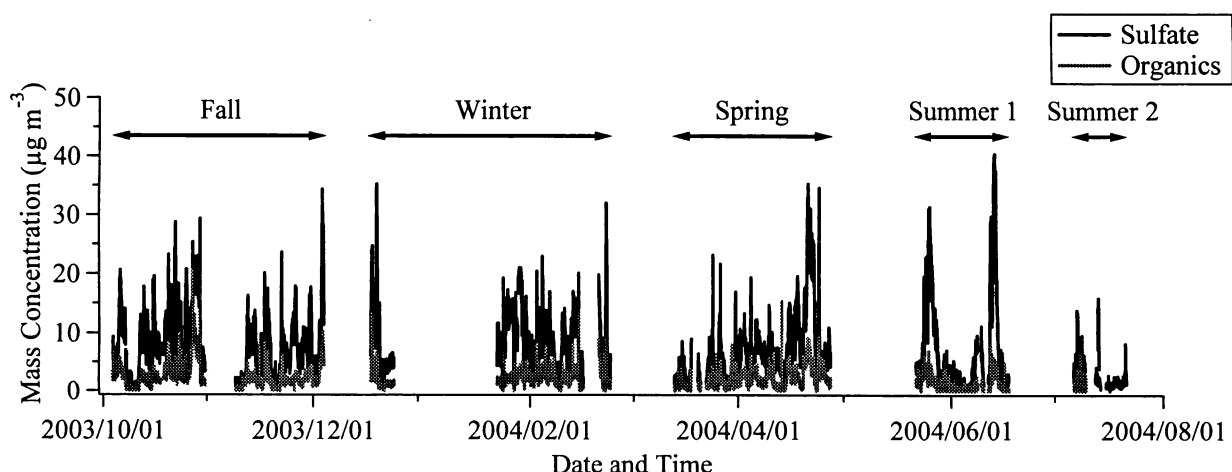


図20 沖縄県辺戸岬においてAMSにより観測された硫酸イオンおよび有機物の重量濃度変動

図20に、2003年10月から2004年7月にかけて観測されたエアロゾル中のサルフェートおよび有機物の重量濃度変動の様子を示す。観測期間を通してサルフェート濃度が最も高く、 $30 \mu\text{g m}^{-3}$ を超えるようなときが見られた。表3に各成分の重量濃度およびそれらの合計に対する割合を示す。サルフェート濃度が $7.62 \mu\text{g m}^{-3}$ (64.8%)、次いで有機物濃度が $2.24 \mu\text{g m}^{-3}$ (19.1%)であった。一方で、ナイトレートやクロライド濃度が非常に低いということがわかった。

表3 沖縄県辺戸岬におけるエアロゾル中の各成分の重量濃度およびそれらの合計に対する割合

	Ammonium	Nitrate	Sulfate	Chloride	Organics	Total
Mass Conc. ($\mu\text{g m}^{-3}$)	1.67	0.16	7.62	0.06	2.24	11.75
Mass Conc. / Total (%)	14.2	1.4	64.8	0.5	19.1	100.0

バックトラジェクトリー解析 (NOAA HYSPLIT) により観測地点に到達した気塊の起源 (太平洋、日本、朝鮮半島、中国北部、中国南部、およびそれぞれの境界地域の計10ヶ所) を調べ、その結果に基づいてデータの分類を行った^{14, 15)}。その際、毎日午前9時と午後9時におけるバックトラジェクトリー解析の計算結果を入手し、それぞれが午前9時から午後8時50分までと午後9時から翌日の午前8時50分までの気塊の起源を代表すると仮定した。

図21は気塊の起源ごとに分類されたエアロゾル中の各成分の重量濃度である。ナイトレートとクロライドは非常に濃度が低いため、Othersとしてまとめて示した。全体的な傾向として、大陸起源の気塊が流れてきたとき濃度が高く、海洋起源の気塊が流れてきたとき低いという結果になった。

バックトラジェクトリー解析により気塊の起源を調べた結果、辺戸岬では12月から2月には中国からの気塊が主に流れてきており、全体に占める割合は72%であった。また、5月から7月には太平洋からの気塊が主に流れてきており、その割合は81%であった。この結果に基づいて観測期間をそれぞれの季節に分類した (図20)。冬を中国からの気塊が主として流れてきていた時期、夏を太平洋からの気塊が主として流れてきていた時期、そして秋を夏から冬へ移行する時期、春を逆に冬から夏へ移行する時期とした。具体的には、秋が2003年10月3日午後6時10分から12月4日午前5時まで、冬が2003年12月17日午後5時から2004年2月24日午前7時40分まで、春が2004年3月13日午後5時10分から4月27日午前5時

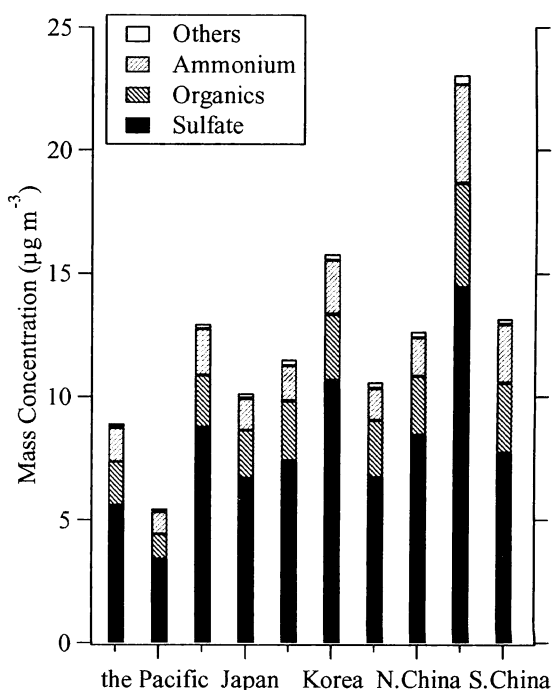


図21 気塊の起源ごとに分類された沖縄県辺戸岬におけるエアロゾル中の各成分の重量

まで、夏が2004年5月21日午後6時10分から7月21日午後3時までである。夏については、7月は太平洋からの気塊のみが流れてきていたため、さらに二つに分けた。夏1を2004年5月21日午後6時10分から6月17日午後4時40分まで、夏2を2004年7月6日午後0時50分から7月21日午後3時までとした。

図22は、辺戸岬におけるエアロゾル中の各成分の重量濃度およびそれらの合計に対する割合の季節変動を示したものである。重量濃度についてはアンモニウムを除いて秋や冬が高く、夏が低いという結果になった。これは、冬には各成分の濃度が高い大陸起源の気塊が観測地点に主に流れてきており、夏には各成分の濃度が低い海洋起源の気塊が主に流れてきているためである。アンモニウムの季節変動は他の成分と全く異なっていた。秋や冬には濃度はそれほど高くなく、むしろ春や夏1において高かった。質量スペクトルに関して、アンモニウムに由来するピーク $m/z = 15$ 、 16 、 17 、 18 は水にも起因し、それらをアンモニウムと水それぞれに適切に割り当てることは難しい。辺戸岬では春から夏にかけて湿度が高く、アンモニウム濃度が水の影響を受けている可能性が考えられた。アンモニウムに由来する $m/z = 16$ (NH_2^+) と $m/z = 17$ (NH_3^+) の比は1:1.1になるといわれている。そこで得られたデータについて、 $m/z = 16$ と $m/z = 17$ の比を調べたところほぼ1:1.1になっており、水の影響を受けていないという結果が得られた。各成

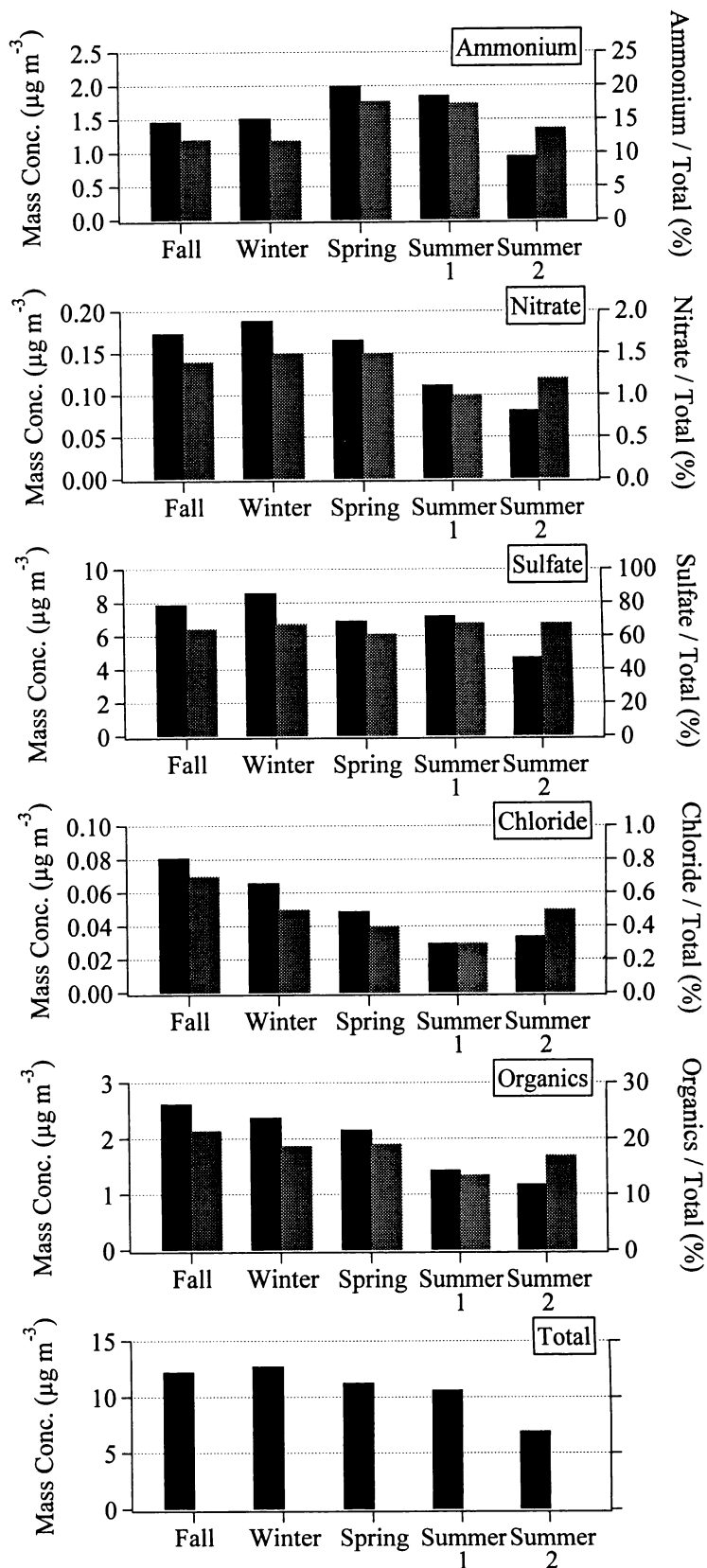


図22 各成分の重量濃度（黒色のカラム）およびそれらの合計に対する割合（灰色のカラム）の季節変動

分の全成分の合計に対する割合に関しては、サルフェートの変動がほとんどなく、ほぼ一定の値を示した。辺戸岬において観測されるサルフェートの大部分は、中国で消費された石炭中に含まれる硫黄分が二酸化硫黄として大気中に放出され、その後、酸化されて生成されたものである。冬季には暖房用に石炭が大量に使用されるため、濃度だけでなく割合も冬に高く、夏が低くなるということが予想されたが、そのような結果にはならなかった。

野外観測において得られるAMSの質量スペクトルにより、個々の有機物を同定することはできない。しかし、マスフラグメントパターンからは有機物に関する多くの情報を得ることができる。それらの解析を行うために、デルタ解析と呼ばれる手法を用いた³⁰⁾。質量スペクトル中のピークは、次の式によって定義されるデルタ値により分類される。

$$\text{デルタ値 } (\Delta) = \text{ピークの質量数 } (m/z) - 14n + 1 \quad (n: \text{炭素数})$$

デルタ値は-7から6までの値で、有機物のグループを示す。例えば、 $\Delta = -6$ ($m/z = 77, 91$) のとき、それらのピークは芳香族の有機物に属し、 $\Delta = 0$ ($m/z = 41, 55, 69$) あるいは2 ($m/z = 57, 71$) のとき、それらのピークは脂肪族の有機物に属し、 $\Delta = 3$ ($m/z = 44, 58$) あるいは4 ($m/z = 45$) のとき、それらのピークは酸化された有機物に属する。

図23は、辺戸岬におけるエアロゾル中の各有機物（Del102は $\Delta = 0$ あるいは2で脂肪族の有機物を示し、m44は $m/z = 44$ で酸化された有機物を示す）の重量濃度およびそれらの有機物全体に対する割合の季節変動を示したものである。重量濃度についてはいずれも秋に高く、夏に低かった。特にDel102については、夏（夏1、夏2のいずれも）における重量濃度が秋の半分以下に減少していた。全データの平均では、Del102の全有機物に対する割合は27.2%、m44の全有機物に対する割合は19.2%であった。Del102の全有機物に対する割合は秋が最も高く（28.5%）、夏2が最も低くなった（22.4%）。一方で、m44の全有機物に対する割合は秋が最も低く（17.9%）、夏1が最も高くなった（22.0%）。この結果は、それぞれの割合が有機物の発生源からの輸

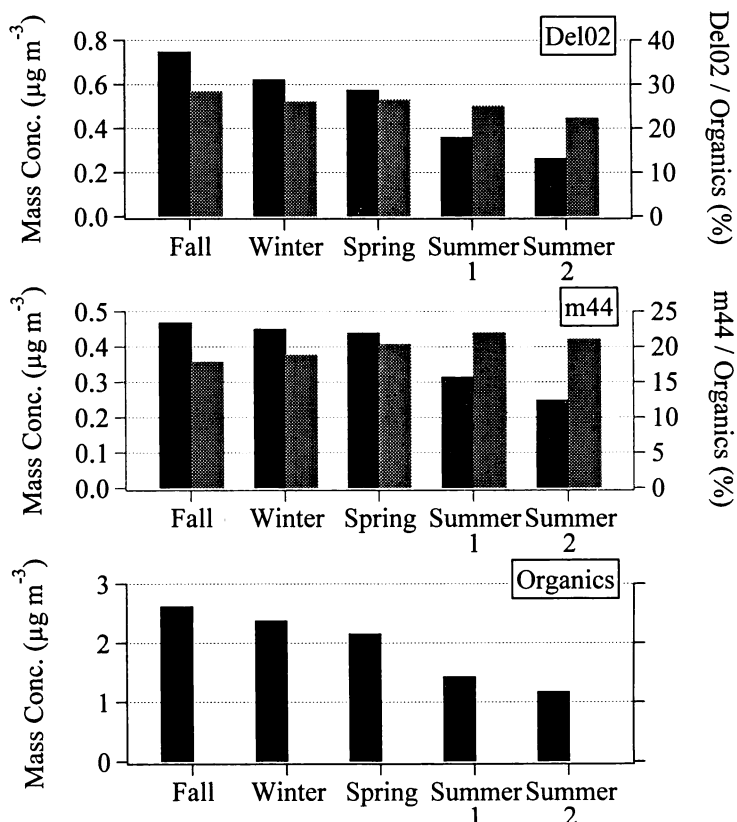


図23 沖縄県辺戸岬におけるエアロゾル中の各有機物の重量濃度（黒色のカラム）およびそれらの有機物全体に対する割合（灰色のカラム）の季節変動（Del102： $\Delta = 0$ あるいは2；m44： $m/z = 44$ ）

送距離に依存しているということを示唆している。冬において観測地点には大陸起源の気塊が流れてきており、海洋起源の気塊が流れてくる夏に比べ、相対的に輸送距離が短い。このため、夏に比べると酸化がそれほど進まず、De102の割合が高く、m44の割合が低くなったと考えられる。別の理由として、夏には大気中における酸化反応が活発であるためにこのような結果になった可能性も考えられる。

無機成分（陽イオン：アンモニウム；陰イオン：ナイトレート、サルフェート、クロライド）について、それぞれの当量濃度を求め、イオンバランスを調べた。全データの平均では、アンモニウムが 92.5 neq m^{-3} 、ナイトレートが 2.6 neq m^{-3} 、サルフェートが 158.6 neq m^{-3} 、クロライドが 1.8 neq m^{-3} であった。これらから得られる陽イオンの陰イオンに対する当量比は0.57となる。すなわち、辺戸岬では陽イオンに比べ、陰イオン（特にサルフェート）がかなり過剰に存在しているという結果が得られた。ただし、大気中のエアロゾルが酸性であったかどうかについては、例えば NH_4HSO_4 が存在していた場合、AMSによる観測では陰イオンが過剰に存在しているという結果が得られるが（AMSにより水素イオンの観測は行っていない）、実際には水素イオンにより中和されていたことになる。表4に、陽イオンの陰イオンに対する当量比の季節変動を示す。秋や冬において比が低くなっており、春や夏は高かった。冬には暖房用として硫黄分を含んだ石炭が中国北部を中心に大量に使用されている。さらに、季節風により中国北部からの気塊が辺戸岬へ流れてくるためにサルフェート濃度が高くなり、結果として比が冬に低くなったと考えられる。

表4 沖縄県辺戸岬におけるエアロゾル中の陽イオンの陰イオンに対する当量比の季節変動

	Fall	Winter	Spring	Summer 1	Summer 2	Average
Equivalent ratio	0.48	0.46	0.75	0.67	0.53	0.57

5. 本研究により得られた成果

エアロゾル質量分析計（AMS）を用いた大気エアロゾルの連続観測を行い、エアロゾルに含まれる化学成分や粒径分布の特徴を、高い時間分解能（10分間隔）で明らかにした。また、粒径分布の違いから混合状態の推定もでき、有機エアロゾルの輸送プロセスの解明に貢献した。

平成15年3月から5月にかけて長崎県福江島において観測を行った。AMSで観測されるエアロゾルでは、サルフェートと有機物が主成分であり、3-4月の平均濃度はそれぞれ、 4.8 、 $5.0 \mu\text{g m}^{-3}$ であった。平成15年3月25日から27日にかけてサルフェート、ナイトレート、有機エアロゾルの濃度が高くなった。また粒径分布はすべての成分についてほとんど同じ分布をしており、観測されたエアロゾルは内部混合していたものと考えられた。無機成分の解析では、サルフェートに対するアンモニアの当量濃度比は1に近い場合が多く、エアロゾルは中和されていたことが示唆された。有機成分に関する質量スペクトルに解析では、質量電荷比（ m/z ）44のシグナルが強くカルボキシル基など酸化された有機物の割合が高かったと推定される。酸化された有機物中の主な成分はオキソ酸、ヒドロキシル基、ジカルボン酸、フミン様の物質と考えられている。後方流跡線解析との比較により、中国から気塊が来た場合にはサルフェートの濃度が高く、韓国・日本から来た場合には有機物の濃度が高いことがわかった。韓国・日本起源の有機物のシグナルでは $m/z=44$ の他

に、43、55なども検出された。これらのシグナルは都市部でしばしば観測され、アルデヒドやケトンといった酸化された有機物と考えられる。春季、東シナ海北部の日本や韓国沿岸では、サルフェートより有機物の濃度が高い場合がしばしば観測されており、また有機物が酸化されていることから、雲の形成等にはサルフェートのみならず有機物の存在も重要になると予想される。

平成15年10月より沖縄辺戸岬にある国設酸性雨観測所において大気エアロゾルの連続観測を行い、エアロゾル成分の季節変動を検討した。平成16年3-4月にはエアロゾル、CO、水銀の総合的な観測を行った。平均濃度は、アンモニウム、ナイトレート、サルフェート、有機物が、それぞれ、2.1、0.17、7.2、2.2 $\mu\text{g}\text{m}^{-3}$ であった。サルフェートに対する有機物の比が小さく、エアロゾルの主成分はサルフェートであった。福江島での結果と比べてもサルフェートの濃度が高いことや、辺戸ではSO₂の濃度が低いことを考慮すると、輸送中に硫化物の酸化（SO₂の酸化）が進んだものと考えられる。有機物の質量スペクトル解析ではm/z=44のシグナルが強く酸化された有機物の割合が高かったと推定される。辺戸では、m/z=44のシグナルが非常に強く、他のピークは小さかった。m/z=44の有機物に対する比は0.2であり、都市部での値（0.08程度）や福江島での値（0.15）と比較してもかなり大きく、有機物は著しく酸化されていたと考えられる。

辺戸におけるS/CO比は中国における排出量から推定される比の約5分の1になっており、輸送中に硫黄化合物はかなり消失していることがわかった。サルフェートと有機物やCOの比は発生源の違いや輸送過程の違いを反映しており、解析を進めることで輸送中の反応プロセスに大きな手がかりを与えることがわかった。

辺戸岬における通年観測を解析した結果、冬季は大陸起源の気塊が観測地点に飛来し、各成分の濃度が高く、夏は海洋起源の気塊が飛来してくるため、各成分の濃度は低かった。通年観測を行い、冬季に大陸起源の汚染の影響が顕著であるという明確な季節変動パターンが明らかになった。

6. 引用文献

- 1) Jayne, J.T., D.C. Leard, X. Zhang, P. Davidovits, K.A. Smith, C.E. Kolb, and D.R. Worsnop, "Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition. analysis of submicron particles", *Aerosol Sci. Technol.*, 33, 49-70, (2000).
- 2) Allan, J.D., Jimenez, J.L., Coe, H., Bower, K.N., Williams, P.I., and Worsnop, D.R. "Quantitative Sampling Using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. Part 1: Techniques of Data Interpretation and Error Analysis." *Journal of Geophysical Research • Atmospheres*, Vol. 108, No. D3, 4090, doi:10.1029/2002JD002358, (2003).
- 3) Allan, J.D., Coe, H., Bower, K.N., Williams, P.I., Gallagher, M.W., Alfarra, M.R., Jimenez, J.L., Worsnop, D.R., Jayne, J.T., Canagaratna, M.R., Nemitz, E., and McDonald, A.G. "Quantitative Sampling Using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. Part 2: Measurements of Fine Particulate Chemical Composition in Two UK Cities." *Journal of Geophysical Research • Atmospheres*, Vol. 108, No. D3, 4091, doi:10.1029/2002JD002359, (2003)
- 4) Jimenez, J.L., Jayne, J.T., Shi, Q., Kolb, C.E., Worsnop, D.R., Yourshaw, I., Seinfeld, J.H., Flagan, R.C., Zhang, X., Smith, K.A., Morris, J., Davidovits, P., 2003. Ambient Aerosol Sampling with an

- Aerosol Mass Spectrometer. *Journal of Geophysical Research – Atmospheres* 108 (D7), 8425, doi:10.1029/2001JD001213.
- 5) Jimenez, J.L., Bahreini, R., Cocker, D.R., Zhuang, H., Varutbangkul, V., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., O’Dowd, C., and Hoffmann, T., 2003b. New Particle Formation from Photooxidation of Diiodomethane (CH₂I₂). *Journal of Geophysical Research - Atmospheres*, VOL. 108, NO. D10, 4318, doi:10.1029/2002JD002452
 - 6) DeCarlo, P., Slowik, J.G., Worsnop, D.R., Davidovits, P., and Jimenez, J.L. 2004. Particle Morphology and Density Characterization by Combined Mobility and Aerodynamic Diameter Measurements. Part 1: Theory. *Aerosol Science and Technology*, 38: 1185–1205, doi: 10.1080/027868290903907
 - 7) Allan, J.D., Bower, K.N., Coe, H., Boudries, H., Jayne, J.T., Canagaratna, M.R., Millet, D.B., Goldstein, A.H., Quinn, P.K., Weber, R.J., Worsnop, D.R., 2004a, Submicron aerosol composition at Trinidad Head, CA during ITCT 2K2, its relationship with gas phase volatile organic carbon and assessment of instrument performance. *Journal of Geophysical Research – Atmospheres*, Vol. 109, D23S24, doi:10.1029/2003JD004208
 - 8) Allan, J.D., Delia, A.E., Coe, H., Bower, K.N., Rami Alfarra, M., Jimenez, J.L., Middlebrook, A.M., Drewnick, F., Onasch, T.B., Canagaratna, M.R., Jayne, J.T., Worsnop, D.R., 2004, Technical note: Extraction of chemically resolved mass spectra from Aerodyne aerosol mass spectrometer data. *Journal of Aerosol Science*, 35: 909–922
 - 9) Alfarra, M.R., Coe, H., Allan, J.D., Bower, K.N., Boudries, H., Canagaratna, M.R., Jimenez, J.L., Jayne, J.T., Garforth, A., Li, S.M., Worsnop, D.R. , 2004 Characterization of Urban and Regional Organic Aerosols In the Lower Fraser Valley Using Two Aerodyne Aerosol Mass Spectrometers, *Atmospheric Environment*, 38: 5745–5758
 - 10) Drewnick, F., Schwab, J. J., Högrefe, O., Peters, S., Husain, L., Diamond, D., Weber, R., Demerjian, K. L., 2003, Intercomparison and Evaluation of Four Semi-continuous PM_{2.5} Sulfate Instruments. *Atmospheric Environment* 37: 3335–3350
 - 11) Drewnick, F., Schwab, J.J., Jayne, J.T., Canagaratna, M., Worsnop, D.R., Demerjian, K.L., 2004 Measurement of Ambient Aerosol Composition during the PMTACS-NY 2001 using an Aerosol Mass Spectrometer. Part I: Mass Concentrations. *Aerosol Science & Technology*, 38(S1):92–103
 - 12) Högrefe, O., Schwab, J.J., Drewnick, F., Lala, G.G., Peters, S., Demerjian, K.L., Rhoads, K., Felton, H.D., Rattigan, O.V., Husain, L., Dutkiewicz, V.A., 2003, Semicontinuous PM_{2.5} Sulfate and Nitrate Measurements at an Urban and a Rural Location in New York: PMTACS-NY Summer 2001 and 2002 Campaigns. *Journal of Air Waste Management Association*, 54:1040–1060
 - 13) Zhang, Q., Canagaratna, M.R., Jayne, J.T., Worsnop, D.R., Jimenez, J.L., 2005, Time and Size-Resolved Chemical Composition of Submicron Particles in Pittsburgh – Implications for Aerosol Sources and Processes. *Journal of Geophysical Research - Atmospheres* (Special issue on EPA Supersites), VOL. 110, D07S09, doi:10.1029/2004JD004649
 - 14) Draxler, R.R. and Rolph, G.D., 2003. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website

- (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- 15) Rolph, G.D., 2003. Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
 - 16) Topping, D., Coe, H., McFiggans, G., Burgess, R., Allan, J., Alfarra, M.R., Bower, K., Choulaton, T.W., Decesari, S., Facchini, M.C., 2004. Aerosol Chemical Characteristics from Sampling Conducted on the Island of Jeju, Korea during ACE-Asia. *Atmospheric Environment*, 38 (14) 2111-2123, doi:10.1016/j.atmosenv.2004.01.022
 - 17) Bahreini, R., Jimenez, J.L., Wang, J., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Jayne, J.T., Worsnop, D.R., 2003. Aircraft-based aerosol size and composition measurements during Ace-Asia using an Aerodyne aerosol mass spectrometer. *Journal of Geophysical Research* 108, No. D23, 8645, doi:10.1029/2002JD003226
 - 18) Shimohara, T., Oishi, O., Utsunomiya, A., Mukai, H., Hatakeyama, S., Jang, E-S., Uno, I., Murano, K., 2001. Characterization of atmospheric air pollutants at two sites in northern Kyushu, Japan – Chemical form, and chemical reaction. *Atmospheric Environment* 35, 667-681. (Although the observation site is described as Goto in their paper, they measured aerosol at Fukue Island. Fukue Island is one of the Goto Islands.)
 - 19) Hatakeyama, S., Takami, A., Sakamaki, F., Mukai, H., Sugimoto, N., Shimizu, A., Bandow, H., Aerial measurement of air pollutants and aerosols during 20-22 March 2001 over the East China Sea., 2004. *Journal of Geophysical Research* 109 (D13304), doi:10.1029/2003JD004271
 - 20) Decesari, S., Facchini, M.C., Fuzzi, S., McFiggans, G.B., Coe, H., Bower, K.N., 2005, The water-soluble organic component of size segregated aerosol, cloud water and wet depositions from Jeju Island during Ace-Asia, *Atmospheric Environment* 39, 211-222.
 - 21) Canagaratna, M.R., Jayne, J.T., Chertner, D.A., Herndon, S., Shi, Q., Jimenez, J.-L., Silva, P.J., Williams, P., Lanni, T., Drewnick, F., Demerjian, K.L., Kolb, C.E., Worsnop, D.R., 2004. Chase studies of particulate emissions from in-use New York City vehicles. *Aerosol Science and Technology* 38, 555-573
 - 22) Ye, B., Ji, X., Yang, H., Yao, X., Chan, C.K., Cadle, S.H., Chan, T., Mulawa, P.A., 2003, Concentration and chemical composition of PM_{2.5} in Shanghai for a 1-year period. *Atmospheric Environment* 37 499-510
 - 23) He, K., Yang, F., Ma, Y., Zhang, Q., Yao, X., Chan, C.K., Cadle, S., Chan, T., Mulawa, P., 2001 The characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China. *Atmospheric Environment* 35 4959-4970
 - 24) Carmichael, G.R., Zhang, Y., Chen, L.-L., Hong, M.-S., Ueda, H., 1996. Seasonal variation of aerosol composition at Cheju Island, Korea. *Atmospheric Environment* 30, 2407-2416
 - 25) Song, C.-H., Carmichael, G.R., 1999. The aging process of naturally emitted aerosol (sea-salt and mineral aerosol) during long-range transport. *Atmospheric Environment* 33, 2203-2218
 - 26) Yao, X., Chan, C.K., Fang, M., Cadle, S., Chan, T., Mulawa, P., He, K., Ye, B., 2002, The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China. *Atmospheric Environment* 36 4223-4234
 - 27) Sievering, H., Boatman, J., Galloway, J., Keene, W., Kim, Y., Luria, M., Ray, J., 1991.

Heterogeneous sulphur conversion in sea-salt aerosol particles: role of aerosol water content and size distribution. *Atmospheric Environment* 25A, 1479-1487

- 28) Jickells T.D., Kelly S.D., Baker A.R., Biswas, K., Dennis P.F., Spokes, L.J., Witt, M., Yeatman S.G., 2003, Isotopic evidence for a marine ammonia source, *geophysical Research Letters* 30 (7) Art No. 1374 Apr 4
- 29) Streets, D.G., Bond, T.C., Carmichael, G.R., Fernandes, S.D., Fu, Q., He, D., Klimont, Z., Nelson, S.M., Tsai, N.Y., Wang, M.Q., Woo, J.-H., Yarber, K.F. 2003. An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000. *Journal of Geophysical research* 108 D21 8809, doi 10.1029/2002JD003093
- 30) McLafferty, F. W., and F. Turecek, Interpretation of Mass Spectra, Univ. Sci., Mill Valley, Calif., 1993.

7. 国際共同研究等の状況

① Outflow measurements in Okinawa

ワシントン大学Jaffe教授のグループなどとの共同研究を2004年3月から4月にかけて沖縄辺戸岬において行い、中国からの輸送される汚染物質（CO、オゾン、水銀、有機エアロゾル）を測定した。

② ABC/UNEP Project

2005年3月にABCプロジェクトの国際共同研究（ABC-EAREX05）に参加し、沖縄辺戸岬でエアロゾルを測定した。

8. 研究成果の発表状況

（1）誌上発表（学術誌・書籍）

<学術誌（査読あり）>

- ① 桜井博、高見昭憲：エアロゾル研究、19, 14-20 (2004)
「100nm以下の大気エアロゾル粒子のオンライン化学組成分析技術」
- ② A. Takami, T. Miyoshi, A. Shimono, S. Hatakeyama,: Conference proceedings of The 10th APCCChE Congress, 1K-06 (2004) (peer reviewed)
”Chemical composition of fine aerosols measured in East China Sea”
- ③ D.J. Jaffe, E.M. Prestbo, P. Swartzendruber, P. Weiss-Penzias, S. Kato, A. Takami, S. Hatakeyama, and Y. Kajii: *Atmos. Environ.*, **39**, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.01.030 (2005).
”Export of atmospheric mercury from Asia”
- ④ A.Takami, T. Miyoshi, A. Shimono, S. Hatakeyama,: *Atmos. Environ.* 2005 in press
”Chemical composition of fine aerosol measured by AMS at Fukue Island, Japan During APEX Period”

<学術誌（査読なし）>

- ① 三好猛雄、高見昭憲、下野彰夫、畠山史郎：第14回大気化学シンポジウム研究集会講演集 p139 (2003)
「エアロゾル質量分析計を用いたAPEX期間中の大気エアロゾルの観測」

- ② S. Hatakeyama: Proc. 16th Int'l Conf. Nucleation and Atmospheric Aerosols, edited by M. Kasahara and M. Kulmala, Kyoto University Press, Kyoto, pp589-598 (2004).
"Aerial Observation of Aerosol and Atmospheric Pollutants in East Asia"
- ③ A. Takami, W. Wang, D. Tang and S. Hatakeyama: Proc. 16th Int'l Conf. Nucleation and Atmospheric Aerosols, edited by M. Kasahara and M. Kulmala, Kyoto University Press, Kyoto, pp715-718 (2004).
"Ground Observations of Gas and Aerosols in China and East Asia"
- ④ T. Miyoshi, A. Takami, A. Shimono, and S. Hatakeyama: Proc. 16th Int'l Conf. Nucleation and Atmospheric Aerosols, edited by M. Kasahara and M. Kulmala, Kyoto University Press, Kyoto, pp827-830 (2004).
"Aerosol Size and Composition Measurements in Fukue Island Using an Aerosol Mass Spectrometer"
- ⑤ 畠山史郎：地球温暖化イニシャティブシンポジウム「気候変動研究の現在と将来戦略」研究成果報告集、159-160、2004。
「有機エアロゾルの地域規模・地球規模の気候影響に関する研究」
- ⑥ 高見昭憲、三好猛雄、下野彰夫、畠山史郎：第14回大気化学シンポジウム研究集会講演集 p235 (2005)
「春季福江島と沖縄辺戸岬で観測したエアロゾル化学成分の比較」

<書籍>

- ① 高見昭憲：(2004) pp70-71；In エアロゾル学会編：エアロゾル用語集、京都大学出版会、京都、pp269+
「不均一反応」
- ② 畠山史郎、谷本浩志、高見昭憲：(2004) pp896-905；In 梅澤喜夫、澤田嗣郎、寺部茂 監修：先端の分析法、NTS、東京、pp930+
「第5節 大気環境分析」
- (2) 口頭発表
- ① A. Takami, T. Miyoshi, A. Shimono, S. Hatakeyama: Apex Workshop, Kobe Japan, June 2003
"Measurements of Aerosol Composition at Fukue Island during the APEX period using an Aerosol Mass Spectrometer"
- ② T. Hayasaka, S. Ohta, T. Takamura, N. Kikuchi, N. Sugimoto, I. Matsui, S. Hatakeyama, A. Takami, T. Miyoshi, H. Tsuruta, M. Uematsu, T. Takano, M. Shiobara, M. Yabuki: The 6th International Symposium on Tropospheric Profiling, Leipzig Germany September 2003
"Aerosol and radiation measurements in Fukue-jima and Amamiyohshima islands, Japan during APEX-E3 campaign"
- ③ A. Takami, T. Miyoshi, A. Shimono, S. Hatakeyama: American Association for Aerosol Research Anaheim California USA October 2003 Abstract 4PD9
"Aerosol measurements by AMS at Fukue, Japan in spring"
- ④ 高見昭憲、三好猛雄、下野彰夫、畠山史郎：第20回エアロゾル科学・技術研究討論会(2003)
「エアロゾル質量分析計を用いた福江島でのエアロゾルの観測」

- ⑤ 高見昭憲、三好猛雄、下野彰夫、畠山史郎：化学工学会第36回秋季大会（2003）
「エアロゾル質量分析計を用いた大気エアロゾルの観測」
- ⑥ 三好猛雄、高見昭憲、下野彰夫、畠山史郎：第44回大気環境学会年会（2003）
「長崎県福江島におけるエアロゾルの大気中濃度および粒径の観測」
- ⑦ 三好猛雄、高見昭憲、下野彰夫、畠山史郎：第14回大気化学シンポジウム（2003）
「エアロゾル質量分析計を用いたAPEX期間中の大気エアロゾルの観測」
- ⑧ 三好猛雄、高見昭憲、下野彰夫、畠山史郎：日本化学会春季年会（2004）
「エアロゾル質量分析計を用いた大気エアロゾルの観測」
- ⑨ T. Miyoshi, A. Takami, A. Shimono, S. Hatakeyam: 16th ICNAA(International Conference on Nucleation and Atmospheric Aerosol) Kyoto Japan July 2004 Abstract pp.827-830
"Aerosol size and composition measurements in Fukue Island using an Aerosol Mass Spectrometer"
- ⑩ A. Takami, T. Miyoshi, A. Shimono, S. Hatakeyam: American Association for Aerosol Research Atalanta Georgia USA October 2004 AbstractSPE7
"CHEMICAL COMPOSITION OF AEROSOLS MEASURED BY AMS AT OKINAWA JAPAN IN WINTER-SPRING PERIOD"
- ⑪ A. Takami, T. Miyoshi, A. Shimono, K. Ehara, S. Hatakeyam: 5th AMS users meeting, Atlanta Georgia 2004
"Size comparison between AMS and APM"
- ⑫ A. Takami, T. Miyoshi, A. Shimono, S. Hatakeyam: APPChE2004, Kitakyushu October 2004 1K-06
"Chemical Composition of Fine Aerosols Measured in East China Sea"
- ⑬ A. Takami, T. Miyoshi, A. Shimono, S. Hatakeyam: UWB Data Workshop on Pacific Pollutants, Seattle, Washington 2004
"Results at Hedo spring of 2004"
- ⑭ 高見昭憲、三好猛雄、下野彰夫、畠山史郎：APEX及びACECAP ワークショップ（2004）
「エアロゾル質量分析計（AMS）で測定したエアロゾルの化学成分」（講演CD集収録）
- ⑮ 三好猛雄、高見昭憲、下野彰夫、畠山史郎：大気化学討論会、第10回大気化学討論会、東京、平成16年6月 2004
「春季における大気エアロゾルの観測」
- ⑯ 高見昭憲、三好猛雄、下野彰夫、畠山史郎：第21回エアロゾル科学・技術研究討論会、札幌、2004年8月（講演予稿集C01）
「AMSを用いた沖縄辺戸岬でのエアロゾルの観測と化学成分の分析」
- ⑰ 三好猛雄、高見昭憲、下野彰夫、畠山史郎：第45回大気環境学会年会、秋田、平成16年10月（講演要旨集 p635）2004
「沖縄辺戸岬でのエアロゾル質量分析計による大気エアロゾルの観測」
- ⑱ 高見昭憲、三好猛雄、下野彰夫、畠山史郎：第14回大気化学シンポジウム研究集会、豊川、平成17年1月6日（2005）
「春季福江島と沖縄辺戸岬で観測したエアロゾル化学成分の比較」

(3) 出願特許

なし

(4) 受賞等

なし

(5) 一般への公表・報道等

- ① 日本経済新聞（2004年9月6日、全国版、次頁参照）
- ② 琉球新聞（2005年3月6日、地方版、次頁参照）
- ③ 毎日新聞（2005年3月7日、全国版、次頁参照）
- ④ Nature（2005年3月10日号、p.128、ネイチャー社、次頁参照）

9. 成果の政策的な寄与・貢献について

UNEP（国連環境計画）では南アジア・東南アジアの上空にかかる密度の高いエアロゾル層（ABC）が地球規模の気候変動にも影響を与えうることから、世界的な体制でこれを監視・研究することとし、体制を整えている。我が国でもこのプロジェクトに応分の寄与が期待されており、これに対応する体制を構築しつつある。本研究は我が国におけるABC研究の一つに位置づけられるものであり、2005年3月にはプロジェクトに参加し辺戸岬でのエアロゾル観測を行った。

の岸
海沿
国シ
中東

大気汚染が悪化

日中調査 汚染物質、日本流入も

石炭など化石燃料の使用量が増えている中国で、日中両国の大気汚染共同調査活動が本格化してきた。航空機を利用して上空を観測したところ、東シナ海沿岸の上空で、酸性雨や光化学スモッグなどの原因となる硫酸化物(SOx)や窒素酸化物(NOx)の濃度が高いことが分かった。日本などに汚染物質



が流入している可能性を示している。

調査は国立環境研究所の島山史郎・大気反応研究室長らと、中国環境科

学研究院のグループが共同で実施している。日本が観測機器を提供、中国が年二、三回航空機を飛ばして観測している。中国が外国の研究機関と共同で大気汚染調査をする初めての事例という。

昨年末の観測では黄海上空で、大連から青島にかけて二酸化硫黄の濃度が高く、特に青島付近では四〇PPB(PPBは十億分の

一)と東京の二十倍以上になっていた。また、青島に飛行機で近づくにつれてオゾン濃度が低下した。国環研によると、自動車の排ガスなどから直接排出される一酸化窒素がオゾンと反

応し、オゾン濃度が低くなっているためという。島山室長は「青島で大量のNOxが発生していることを示唆している」と解説する。

西グループでは今年六月にも中国内陸部で共同観測を実施し、データを解析中。中国の大気汚染物質の発生状況の実態把握に役立てる。中国の大気汚染物質は気流に乗って日本や韓国などにも運ばれ、影響を及ぼす可能性が指摘されている。

日中韓など きょうから集中観測

農作物への悪影響や人の健康被害が指摘されている「褐色雲」の実態を解明しようとして、日中韓など6カ国・地域の研究者が7日から、共同で集中観測を開始する。東アジア全域を対象に、褐色雲の発生地、発生メカニズム、移動状況などを明らかにし、人や地球環境への影響の防止策などに役立つ。

東アジア全域で

の雲。エアロゾルは直径が1ナノび(ナノは10億分の1)〜0.1ミクロン、硝酸塩や硫酸塩、黄砂などが正体で、野焼きや森林火災、自動車の排ガスなどによって生じる。アジア全域で観測され、大陸から日本上空に移動するものが多い。

90年代半ば頃から、アジアでの米の減収や水不足、モンスーンの異常との関連が指摘されている。日差しが遮られる「日傘効果」によって地球の平均温度が

褐色雲

▶森林火災や排ガス原因

◀日差し遮り環境に影響

下がるため、地球温暖化の正確な理解には実態解明が欠かせないとされるが、大規模な調査はなかった。そこで、国連環境計画(UNEP)が各国に呼び掛け、「アジア褐色雲(ABC)国際研究プロジェクト」を03年から始めた。

7〜25日の集中観測には、約60人の研究者が参加。日本からは国立環境研究所や東京大、気象研究所などが加わる。国内では宮古島、南鳥島、沖縄本島、奄美大島など7地点、海外では韓国・済州島、中国・合肥、タイ・ヒマインなど東アジアの16地点で観測する。衛星からも同時に観測する。得られたデータを使ったシミュレーション(模擬実験)で、褐色雲の分布の様子や動きなどを解析する。

国立環境研究所の島山忠郎・大気反応研究室長(大気化学)は「地球温暖化や酸性雨など褐色雲が環境に与える影響は大きい。集中観測によって理解を深め、発生源対策につなげたい」と話している。【河内敏康】

成分は影響は？

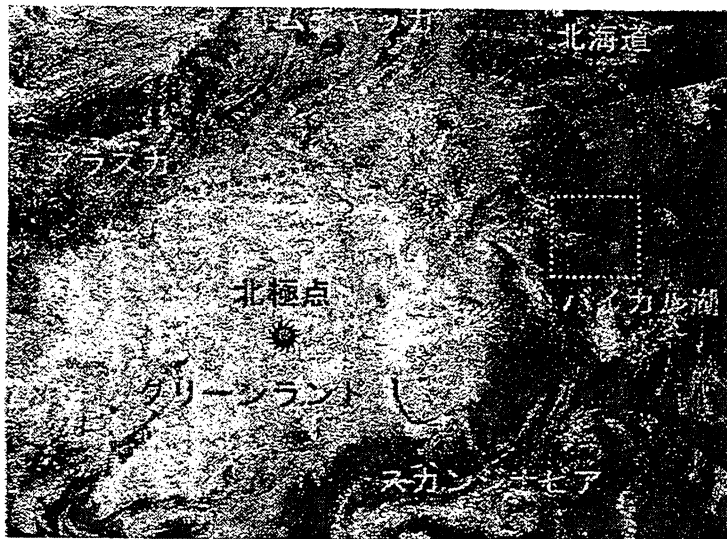
褐色雲

素顔を暴け

アジア地域の上空に広がる、汚染物質や黄砂などによる「褐色雲」の動きや成分を調べる国際観測計画が七日から始まる。大気汚染が気候変動に与える影響を分析し、地球温暖化の将来予測に生かすのが目的。

観測には日本、韓国、中国、米などが参加し、二十五日まで集中的に実施する。観測地点は韓国・済州島を中心に六つの国・地域の十六カ所。うち国内は北海道根室市など七カ所、沖縄では辺戸岬、宮古島、波

アジア各地ですすから観測 沖縄は辺戸岬など3カ所



照間島の三方所。

褐色雲は一九九九年春、ヒマラヤから東南アジアにかけての上空で厚さ約三キロで広がっているのが初めて見つかった。春先に多く、住民への健康影響のほか、太陽光低減などによる農業への影響も心配されている。

成分は黄砂のほか、硫酸塩や硝酸塩といった工業排出物、大規模な森林火

ロシアの大規模森林火災で発生した褐色雲が広がる様子（03年5月）（宇宙航空研究開発機構地球観測利用推進センター提供）

災で出る煙など。主にアジアの経済成長に伴い顕在化したと考えられている。

地球温暖化の予測は、二酸化炭素など温室効果ガスの増加のみで計算すると過大評価となってしまうため、褐色雲などによる冷却効果の解明が必要だと考えられている。

観測は、地上から上空に発射したレーザーの反射で大気中に浮かぶ微粒子の高度や濃度を調べるほか、大気を吸引し、成分を分析する。

メンバーの畠山史郎・国立環境研究所室長は「観測を通じ、東アジア全域の大規模な大気汚染現象の変化をつかみたい」と話している。

王亮 王求 奈斤 幸反

2005年(平成17年) 3月6日 日曜日

Climatologists seek clear view of Asia's smog

David Cyranoski and Ichiko Fuyuno, Tokyo

An international team gathered in South Korea this week to kick off a research project on Asia's persistent brown clouds of smog. The effort is the first long-term study into the effects of the haze on local and global climate.

The brown clouds frequently envelop vast portions of Asia. They wax and wane with the seasons but can be kilometres thick, causing respiratory disease and interrupting climate cycles.

Researchers on Project Atmospheric Brown Clouds, run by the United Nations Environment Programme (UNEP), are hoping that their study of the smog will help to spur preventative measures against the pollution. This could be especially important in the face of China's accelerating industrial boom.

The clouds consist of ash, acidic chemicals and carbon, which come from the burning of fossil fuels and wildfires. One of the most intensely polluted and most studied brown clouds, which hangs over the Indian Ocean, has recently been found to consist largely of the smoke from dried manure used for cooking (C. Venkataraman *et al. Science* 307, 1454–1456; 2005).

Previous research has shown that the haze over the Indian Ocean blocks up to 15% of the Sun's radiation (S. K. Satheesh and V. Ramanathan *Nature* 405, 60–63; 2000). Such clouds are thought to cause the ground to cool and the atmosphere to warm, which can affect monsoons and other rainfall patterns. Particulate matter can also alter rain formation. But little is known about the details of how the clouds change over time, or how this alters the climate, says Veerabhadran



Foggy notion: Asia's hazy smog comprises fumes from forest fires (yellow) and pollution from populated areas (white).

Ramanathan, an atmospheric scientist at the Scripps Institution of Oceanography in La Jolla, California, who is involved with the UNEP project. "We need to watch the whole seasonal cycle for several years," he says. "There have been many theories about how this affects global climate. We have to observe it."

The UNEP project aims to follow the Asian clouds for at least five years; funding of US\$10 million has been secured for this period from the US National Oceanic and Atmospheric Administration and the National Science Foundation. The programme has two main observatories: one in the Maldives and one on the Korean island of Jeju. Each is stocked with more than 30 instruments that can measure incoming sunlight, temperature and the chemical

composition of the clouds. Tens of smaller labs throughout the region will also contribute data.

The scientists involved say they are particularly concerned that the industrial boom and desertification currently going on in China are throwing ever more smog ingredients into the atmosphere. "East Asia might have more surprises than India — it is of a greater concern," says Ramanathan.

But the attempt to study China's impact on the clouds could become politically sensitive. Japanese scientists estimate that some 30% of the soot falling on their country comes from China, whereas Chinese researchers place the estimate as low as 5%. "There is no consensus," says Yuanhang Zhang, an atmospheric chemist at Peking University who is representing China in the UNEP project.

Shiro Hatakeyama, a specialist in atmospheric chemistry at the National Institute for Environmental Studies in Tsukuba, north of Tokyo, says that China has not provided sufficient information about its emissions to feed into models that predict the effects of the smog. "So far, China's efforts are not satisfactory," says Hatakeyama.

Zhang admits that there is a lack of data for most pollutants other than sulphur dioxide in China, making it hard to assess their contribution to the haze. Hatakeyama hopes that the project will put pressure on China to collect and provide more information.

That may already be happening. Zhang says that there are plans to set up about ten observatories in the country to contribute to the programme — a meeting is scheduled for April to work out the details. ■

AXA