

東アジアにおけるハロゲン系温室効果気体の排出に関する観測研究

独立行政法人国立環境研究所

化学環境研究領域 動態化学研究室

横内陽子・斉藤拓也

地球環境研究センター 炭素循環研究室

向井人史

地球環境研究センター 大気・海洋モニタリング推進室

白井知子

大気圏環境研究領域 大気物理研究室

菅田誠治

平成17～20年度合計予算額 1 1 1, 0 8 4 千円

(うち、平成20年度当初予算額 2 5, 2 8 4 千円)

[要旨]

フロン類や代替フロン類などのハロゲン系温室効果気体の東アジア域における排出動向を把握するために、沖縄県波照間島と北海道落石岬において多成分ハロカーボン自動連続観測を行った。ハイドロフルオロカーボン (HFC) 5成分、ハイドロクロロフルオロカーボン (HCFC) 5成分、クロロフルオロカーボン (CFC) 5成分、パーフルオロカーボン (PFC) 3成分、六フッ化硫黄 (SF₆) など全30化合物を対象として、大気濃縮/ガスクロマトグラフィー質量分析計による毎時間観測を実施した。その結果、多くのHFC類とHCFC類及びSF₆について顕著な増加傾向が明らかになった (例えば、波照間島では過去4年間にHFC-134aのベースライン濃度は、37pptから52pptへ、HFC-32は1.5pptから3pptへ、HFC-152aは4.8pptから7.1pptへ、HCFC-22は173pptから201pptへ上昇した)。波照間におけるハロカーボン濃度の季節変動は南北両半球のベースライン濃度の間を振幅しており、緯度方向の濃度差を反映していることも明らかになった。また、中国の影響を受けた汚染イベント時の各ハロカーボン濃度増加の割合を解析し(トレーサー比法)、中国からの排出量を試算した(例えば、HCFC-22 : 52(±34) Gg/y、HFC-134a : 3.9(±2.4) Gg/y、HFC-23 : 10(±4.6) Gg/y、HFC-152a 排出量 : 4.3(±2.3) Gg/y)。中国起源ハロカーボンによる温暖化への寄与を二酸化炭素換算で比較すると、HFC-23が最大で(約40%)、HCFC類(約30%、大半はHCFC-22)とCFC類(約20%)が続いた。東アジアにおける地域別排出量を詳細に推定するため、領域気象モデルにオンライントレーサーモデルを組み込んでタグ付きシミュレーションを行い、観測値と比較した。ベイズ最小二乗法を用いて逆計算を行った結果、中国からのHCFC-22排出量は32(±5) Gg/年、HFC-134a排出量は3(±1) Gg/年と求められた。これは上述のトレーサー比法による試算と誤差範囲内で一致した。また、国際共同研究として、グローバルな地域別ハロカーボン排出量のモデル計算に参画し、2006年の中国からのHCFC-22排出量は世界最大で、2位のアメリカ合衆国の2倍以上であること、従来のHFC-152a排出量の見積もりは世界的にかなり過小評価であったことなどを明らかにした。

[キーワード]

ハロゲン系温室効果気体、モニタリング、代替フロン、排出量、リージョナルモデル

1. はじめに

過去数十年にわたって、様々なハロカーボン類が溶媒、冷媒、発泡剤などとして利用され、その一部が大気中に放出されてきた。それらの中で、フッ素を含む長寿命の気体は強力な温室効果ガスであり、また、フッ素に加えて塩素あるいは臭素を含むものは同時に成層圏オゾン破壊ガスであることが知られている。塩素とフッ素を含むガスとしては、クロロフルオロカーボン類(CFC)、ハイドロクロロフルオロカーボン類(HCFC)、臭素とフッ素を含むガスとしてはハロン類が挙げられる。これらのオゾン層破壊ガス(かつ温室効果ガス)の生産と使用は「モントリオール議定書」によって制限され、先進国においてはCFC類とハロン類はすでに全廃、HCFC類も2020年までに全廃と決まっている。しかし、発展途上国では、CFCとハロンは2010年に全廃の予定であるが、HCFC類については2013年になってようやく2009年、2010年の平均を基準とした凍結/削減スケジュールが始まる。塩素や臭素を含まないフッ素含有ガスであるハイドロフルオロカーボン(HFC)、パーフルオロカーボン(PFC)と六フッ化硫黄(SF₆)の排出は、温暖化防止のための「京都議定書」によって規制されているが、その対象は米国を除く先進国に限られている。このような人為起源のハロゲン系温室効果ガスによる温暖化への寄与は二酸化炭素(CO₂)の約20%に上ると考えられている¹⁾。

CFCとその代替物質の排出インベントリーを進めるAlternative Fluorocarbons Environmental Acceptability Study (AFEAS; <http://www.afeas.org>)によれば、世界のCFC排出量のボトムアップ推計値は近年大きく減少し、1980年後半に記録された最高値の10%以下になっている(例えば、CFC-11: 314.5 Gg/y (1988年) → 34.5 Gg/y (2003年); CFC-12: 392.8 Gg/y (1988年) → 30.7 Gg/y (2003年); CFC-113: 251.5 Gg/y (1989年) → 2.1 Gg/y (2003年))。しかし、CFCの暫定代替品であるHCFCの排出量は2000年代初めから高めに推移し、成分によっては一旦減少後に再び増加している(例えば、HCFC-22: 240.8 Gg/y (2002年) → 172.4 Gg/y (2006年); HCFC-141b: 67.7 Gg/y (2002年) → 61.4 Gg/y (2005年) → 68.1 Gg/y (2006年); HCFC-142b: 26.1 Gg/y (2000年) → 20.7 Gg/y (2003年) → 22.0 Gg/y (2006年))。また、CFCの非オゾン破壊代替品であるHFCについては、HFC-134a以外の情報はないものの、その排出量は急速に増加していると考えられている(HFC-134a: 0.1 Gg/y (1990年) → 138.2 Gg/y (2006年))。

これらハロゲン系温室効果ガスについては、地球上の排出量の分布パターンにも大きな変化が起きている。それは先進国における厳しい規制と逆に発展途上国の急速な経済成長と工業化が相まった結果である。ヨーロッパで多くのフッ素含有ガスの排出量が減少し²⁾、アジアではそれらの生産/使用が急激に増加し、例えば、2006年の中国におけるHCFC使用量は全世界の使用量の45%に上ると推定されている³⁾。従って、東アジアからのハロゲン系温室効果ガスの排出が、それらのグローバルな存在量や将来の濃度トレンドを大きく左右する状況にある。しかし、排出量の信頼できる統計情報は限られた成分について、日本など一部の地域で得られているに過ぎない。そのため、多岐にわたるハロゲン系温室効果気体の排出実態を知るには大気濃度の観測からトップダウン方式で推定する他にない。

このような状況を踏まえて、本研究では以下の研究を実施した。(1)中国の影響を見るのに適した沖縄県波照間島(北緯24° 3'、東経123° 3')と日本の影響を捕らえやすい北海道落石岬(北緯43° 10'、東経145° 30')の観測ステーションに自動大気濃縮/ガスクロマトグラフ-質量分析計

を設置して、PFC、HFC、SF₆を含むハロカーボン類の高感度・高精度・高頻度モニタリング観測を実施する（落石岬については、本研究期間中の平成18年度に立ち上げる）、（2）東アジア域におけるハロゲン系温室効果気体の経年変化を明らかにする、（3）ハロゲン系温室効果気体のベースライン濃度の季節変動とその要因を解析する、（3）汚染イベントの解析により周辺国からのハロカーボン排出実態を推定する、（4）大気輸送モデルを利用して中国からのHCFC-22とHFC-134a排出を推定する、（5）国際的な観測ネットワークと連携してグローバル/リージョナルなハロカーボン排出量推定のための国際共同研究を実施する。

2. 研究目的

本研究の目的は、東アジアの影響を検出するのに適したバックグラウンドステーションにおける高感度・高精度・高頻度の多成分ハロカーボン観測によって、東アジア域におけるハロゲン系温室効果気体の排出動向を定量的に把握することである。

（1）波照間島、落石岬におけるハロゲン系温室効果気体の高頻度モニタリング：波照間島と落石岬において自動連続大気濃縮/GC-MS測定を実施し、ハロゲン系温室効果気体（PFC類、HFC類、SF₆、CFC類、HCFC類）の詳細な濃度変動を明らかにする。これによって、東アジアにおける各種ハロゲン系温室効果気体の経年変化を的確に把握すると共に、詳細な濃度変動データを解析して、それらの排出実態を明らかにする。

（2）東アジアにおけるハロゲン系温室効果気体排出量のモデル解析：東アジア域に限定した数値シミュレーションを高空間分解能で行い、ハロカーボン類の観測濃度との比較により地域別排出量を明らかにする。

（3）国際的な共同研究によって、グローバルなハロゲン系温室効果気体排出量分布の解明に寄与する。

3. 研究方法

（1）波照間島と落石岬におけるハロゲン系温室効果気体の高感度・高精度・高頻度観測

① 波照間島における観測

2004年に国立環境研究所の波照間観測ステーションに設置した全自動大気濃縮/GC-MSシステムを用いてハロゲン系温室効果気体の毎連続観測を実施した。測定システム（図1）は当観測のために開発したもので、小型冷凍機内に置いたトラップに大気を濃縮して、その加熱脱着成分をGC-MS(Agilent、6890/5973)で分析する^{4,5)}。小型冷凍機の使用によって液体窒素などの寒剤を使用せずに低沸点成分を濃縮することが可能になっている。多成分の分離のためのGC用カラムとして、Porabond Q (0.32mm ID x 50m long)を使用した。すべての操作は自動化されており、また国立環境研究所に設置したPCからのリモート制御が可能である。大気試料はステーションの観測用タワー（高度40m）上部からステンレス製配管を通して分析システムに供給される。サンプル量は当初500mlであったが、2005年5月23日以降1Lに増やした。測定対象ハロカーボンは、CFC類5種(CFC-11, CFC-12, CFC-113, CFC-114, CFC-115)、HCFC類5種(HCFC-22, HCFC-141b, HCFC-142b, HCFC-123, HCFC-124)、HFC類5種(HFC-23, HFC-134a, HFC-152a, HFC-125, HFC-32)、

PFC類3種（PFC-116, PFC-238, PFC, 318）、 SF_6 、ハロン2種（H-1301, H-1211）、その他9種（トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、テトラクロロエチレン、塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル）とした。

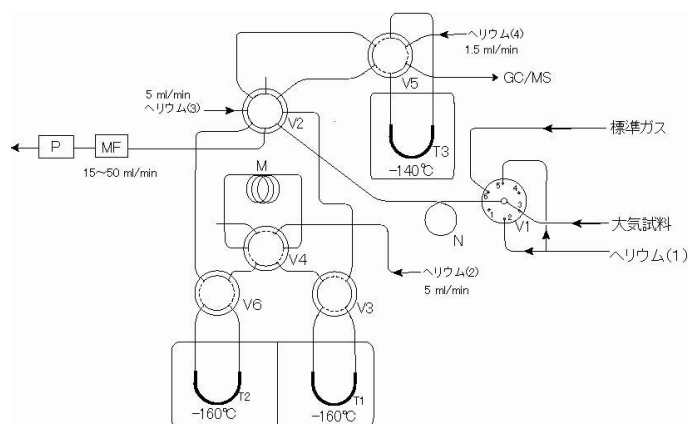


図1. ハロカーボン連続測定のための大気濃縮部の概略図

V：バルブ，N：ナフィオンドライヤ，M：モレキュラーシーブカラム，MF：マスフローコントローラ，P：ダイヤフラムポンプ，T：トラップ（T1、T2：Carboxene 1000+Carbopack B，T3：Carboxene 1000 and Tenax TA）。

毎時間測定を行い、5回の測定毎に既知濃度の標準ガスを分析し、それとの比較によって定量を行った。標準ガスは大陽日酸(株)に依頼して重量法により作製し、CFC-12：500ppt、CFC-11：250ppt、HCFC-22：200ppt、その他ハロカーボン：各100pptを含む。希釈ガスとして窒素あるいは高純度空気を用いた。これまでに5本の標準ガスを利用して、2005年1月19日、2005年9月13日、2006年7月18日、2008年12月9日に切り替えた。100pptレベル標準ガス中の各ハロカーボン濃度の精度は概ね1%以内であることを確認している。高純度空気希釈の標準ガスについては、空気中から完全に除去されていない SF_6 が加わるため、 SF_6 濃度を窒素希釈標準ガスとの比較により値付けした。当初、重量比混合法による理論濃度を定量に用いたが、2008年度に15本の標準ガスのクロス分析によって、国立環境研究所のハロカーボン濃度スケールを確定し、NIES-08とした。

本ステーションは、通常無人であるが、毎月1回技術者によるメンテナンスが行われているので、この際にガス類の補充やフィルター類の交換を行っている。連続運転に際しては、高度な分析機器であるGC/MSの安定性、 $-170^{\circ}\text{C}\sim 220^{\circ}\text{C}$ の冷却と昇温の繰り返しによるトラップの劣化、ガス流路切り替え用バルブ類の磨耗等に関する不安材料があったが、トラップ、脱水用ナフィオンやカラムの交換は概ね1年に1回程度で特に問題は見られなかった。ヒータの断線、温度調節器の不良、MS用フィラメントの断線とGC/MSのソフト上のエラーが主な測定中断の要因となった。波照間では台風による長時間の停電とそれに伴う室温上昇などのトラブルに見舞われることがあり、特に、2006年9月15日に大型の台風13号が波照間島を直撃した際には、1ヶ月近い欠測を余儀なくされた。

また、本研究は国際的なハロカーボン観測ネットワークであるAdvanced Global Atmospheric Gas Experiment (AGAGE) と連携して、観測データの国際化に努めるため。2008年には、AGAGEス

ケールの標準ガスを波照間観測ステーションに持ち込み、定期的な測定によってインターキャリブレーションを実施して、両者の間の補正ファクターを求めた。なお、HFC類、HCFC類、CFC類の大半についてNIES-08スケールとAGAGEスケールの間で1%以内の一致を見た。

②落石岬における観測

落石ステーションにおいてハロカーボン類の自動連続観測を実施するため、波照間ステーションに設置しているハロカーボン測定装置をベースに新たなシステムの構築を行った。装置の自動制御やリモート制御などの機能については波照間システムから継承し、大気濃縮装置については、PFC-14を測定するためのモレキュラーシーブキャピラリーカラムや、高沸点成分の測定に対応した低温脱水方式について検討を行った。大気濃縮装置は、ガス流路切り替えのためのバルブ、トラップ、トラップや除湿チューブ冷却のための冷凍機、トラップの温度制御のための温調器、ガスの流量制御のためのマスフローコントローラー、ポンプなどから構成される（図2）。分析の概要は以下の通りである。

・大気の取り込み

大気は、高さ50mの観測タワーの頂上付近からステンレス製ライン（外径:1/2インチ、長さ:50m）、デカボンチューブ（外径:10mm、長さ:15m）、ガラス製マニホールドを通して大流量（毎分3.5-4L）でステーション内へ引き込まれる。その大気の一部（毎分50ml）はメタルベローズポンプ（MB-41）と背圧弁を介してマニホールドから大気濃縮装置へ送られる。

・大気試料の濃縮

大気試料（1L）は、スターリング型冷凍機で-50度に冷却されたステンレスチューブを通すことで脱水された後、クリメンコ型冷凍機で-150度に冷却されたトラップ1（外径:1/16インチ、Carboxene 1000とTenax TAを充填）に濃縮される。次に、トラップ1を-80度に昇温してヘリウムを流すことで共存する窒素や酸素を追い出してから、トラップ1を-60度に昇温してクリプトンを追い出す。更にT1を-40度に昇温した状態でHeを流すことで、PFC-14および二酸化炭素をGCオープン内に設置したモレキュラーシーブカラム（外径:0.53mm、長さ:5m）に通す。モレキュラーシーブカラムでは二酸化炭素のみがトラップされ、PFC-14は-125度のトラップ2（外径:1/32インチ、Carboxene 1000とCarbopack Bを充填）に再濃縮される。続いて、トラップ1を180度に昇温し、残りの成分をトラップ1からトラップ2に移す。最後にトラップ2を180度に昇温し、加熱脱着された成分をGCへ移す。

・化合物の相互分離と検出

GCカラムには低沸点成分の分離に優れたPoraBond Qカラム（外径:0.32mm、長さ:25m）を使用し、GCオープンで35度で5分間保持した後に250度まで毎分15度で昇温してGC/MS分析を行う。MSによる検出には感度に優れた選択的イオンモニタリング（SIM）モードを用いた。

・定量

定量には、波照間の場合と同様に大陽日酸（株）に依頼して重量法により作製した混合標準ガス（CFC-12: 500ppt, CFC-11: 250ppt, HCFC-22: 200ppt, その他のハロカーボン:100ppt, ベースガス:窒素）を用いた。

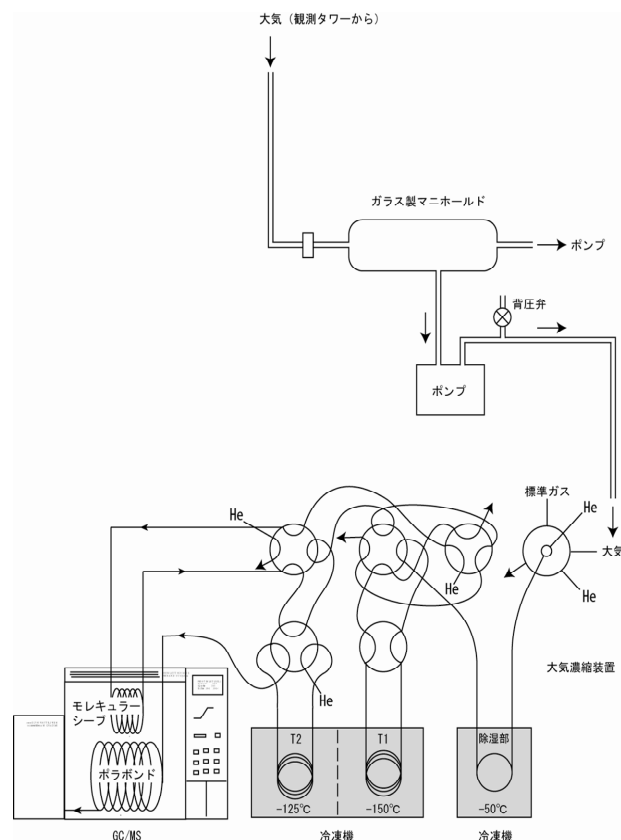


図2. ハロカーボン測定システム（落石St.）の概略図

平成18年8月下旬に測定システムを落石モニタリングステーション内に設置し、ハロカーボン類の測定を開始した（写真1）。図3に標準ガスの分析例として、HFC、PFC、SF₆、CFC、HCFC、ハロンの定量用イオンのクロマトグラムを示す。これまで、ステーションの停電に伴う冷凍機の故障や、濃縮トラップのヒーターの異常加熱、バルブの回転不良などのトラブルに見舞われたが、そうした期間を除くと、対象とするハロゲン系温室効果気体について、波照間システムと同様な測定精度での運転を継続している。



写真1. 落石岬の観測ステーションに設置したハロカーボン測定システム

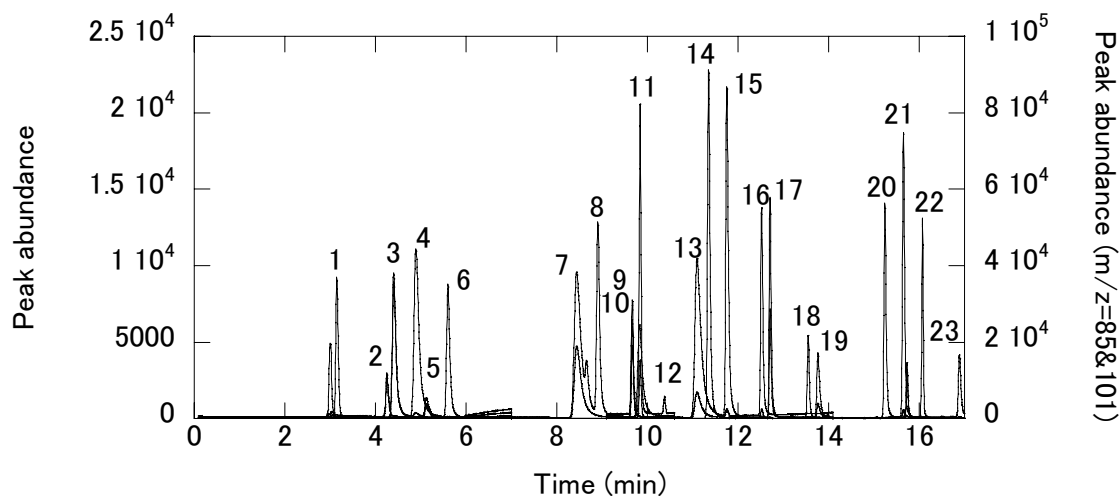


図3. 標準ガスのSIMクロマトグラム。

1:PFC-14(m/z=69), 2:HFC-23(m/z=51), 3:PFC-116(m/z=119), 4:SF6(m/z=127), 5:HFC-32(m/z=33),
 6:CFC-13(m/z=69), 7:PFC-218(m/z=169), 8:CBrF3(m/z=69), 9:HFC-152a(m/z=65),
 10:HFC-134a(m/z=83), 11:HCFC-22(m/z=67), 12:CFC-115(m/z=119), 13:PFC-318(m/z=100),
 14:CFC-12(m/z=85), 15:HFC-227(m/z=69), 16:HCFC-142b(m/z=65), 17:HCFC-124(m/z=67),
 18:CBrClF2(m/z=85), 19:CFC-114(m/z=85), 20:CFC-11(m/z=101), 21: HCFC-141b(m/z=81),
 22:HCFC-123(m/z=85), 23:CFC-113(m/z=101),

上記の観測を基に、(1)波照間・落石におけるハロゲン系温室効果気体の濃度トレンドの解析、(2)波照間におけるベースライン濃度の季節変動に関するグローバルな比較と考察、および(3)汚染イベントの解析による中国などからのハロカーボン排出量の試算を行った。

(2) 東アジアにおけるハロゲン系温室効果気体排出量のモデル解析

波照間および落石において得られたハロカーボン類の毎時連続測定値を利用したモデル解析を行った。手法は、1)観測値のピークの位置(タイミング)を数値モデルで再現する(フォワード計算)、2)観測値を拘束条件としてモデル内の輸送と観測値のピーク強度およびその位相のずれから放出量分布を求める(逆計算)、という二段階である。

フォワード計算は、コロラド州立大学の開発による地域気象モデルRAMS (Regional Atmospheric Modeling System)のオンライントレーサー機能を用いて、地表面におけるスカラー排出とその後の大気中の輸送・拡散を気象場と同時に計算した。気象パラメータを計算する際の境界値としては、ヨーロッパ中期予報センター(ECMWF)の現業解析データ(2.5°メッシュ、6時間間隔)を利用した。排出量分布データはHCFC-22, HFC-134aについては、それぞれGEIA, EDGARが1°グリッドごとに割り振られた排出分布を報告しているものの、EDGAR(32FT2000)では、HFC-134aの排出分布のうち、使用量の報告がない国(東アジアでは、中国、韓国、台湾や東南アジア)の情報が抜

けていたため、両化合物ともGEIA作成のHCFC-22と共通の排出分布を用いてモデル入力用排出量データを作成した。全球年間総排出量は、AFEASによる報告値を利用した。

モデルの水平解像度は80kmメッシュと40kmメッシュの解像度比較検討の後に、東西・南北ともに40kmメッシュとし、計算領域は、北緯40° 東経130° を変換極とするポーラステレオ座標系であり、東西約5000 km、南北約4500 kmの領域とした。総グリッド数は、東西・南北とも120の計14400グリッドであった。鉛直方向は、どちらの水平解像度においても最下層を地上から約60 mとし、上空に行くほど間隔が開き、上空約10 kmより上では1800mの間隔である20層の σ -z座標をとった。計算領域と排出領域の区分けを図4に示す。図4のうち、トレーサーのフォワード計算は、a)の19領域に分けて行ったが、排出量推定は、波照間への輸送経路が共通と見なせる領域同士をまとめてb)に示す12領域として行った。排出分布の境界値は、1° メッシュの元データをそのまま40kmメッシュのグリッドに切り直して作成したため、その水平解像度は元データ(1° × 1°)をほぼ引き継いでいる。

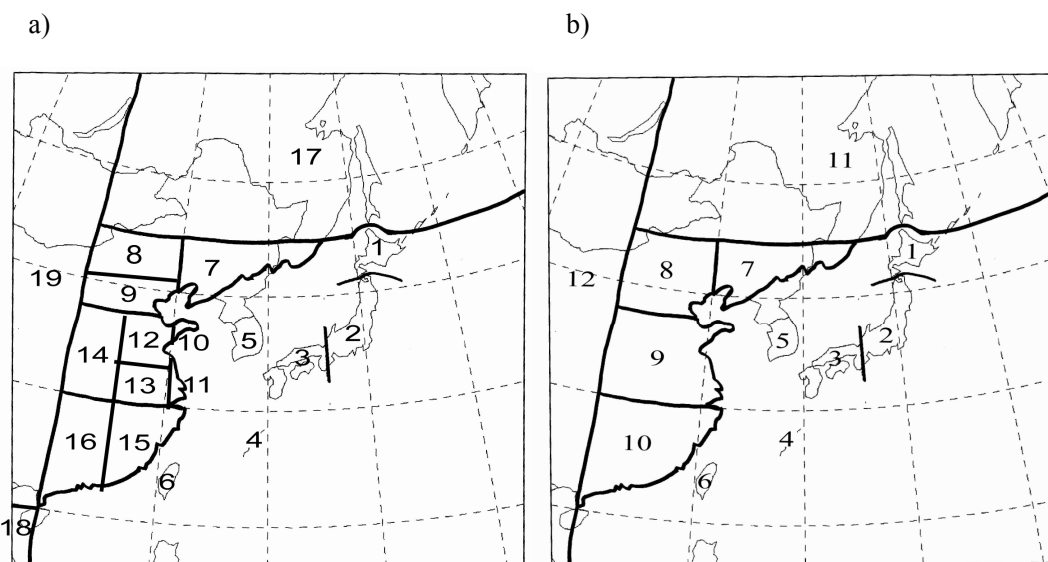


図4：本研究での計算範囲および排出地域の領域区分

フォワード計算は、2005年冬季から2007年秋季まで行った。ただし、一年の観測値を通して見た際に、バックグラウンドの濃度変動が小さいこと、風速が比較的大きな北風の頻度が増えるため、波照間から見て北側の中国大陸沿岸部や韓国からの大気が輸送される条件が多いことから、逆計算は冬季を対象に行うこととした。

HFC-134aの場合はHCFC-22に比べベースライン濃度が低く、その増加率が大きいため、ベースラインの変動がピークフィッティングに与える影響が無視できない。そこで、ベースライン変動への領域外からの寄与を調べるために、NIES_TM (National Institute for Environmental Studies Transport model) 全球モデルによるシミュレーションを行った。NIES_TM ver. 05は、1° メッシュのNCEP再解析データから風や境界層の高さ等を3時間ごとに読みこんで大気を輸送するオフラインモデルでモデルグリッドは水平1度メッシュ、鉛直47層である。HFC-134aは寿命が14年程度あり、短期間の輸送では分解過程が問題にならないが、全球輸送の場合では、対流圏での分解反応であるOHラジカルとの反応について考慮した。反応定数は、IUPAC⁶⁾の報告値を利用した。排出量

境界値はRAMSと同じものを利用したが、領域外からの影響を見る際は、RAMSの計算領域内の排出がゼロとなるようにした。シミュレーション対象期間は2005年一年間とし、HFC-134aのベースライン濃度がちょうど2004年の値に近づくまで2004年の風を用いてプレランを行ってから対象期間の計算を行った。

逆計算には、得られたフォワード計算結果と観測値の差の二乗和を極小にするベイズ最小二乗法を用いた⁷⁾。推定すべきパラメータ（本課題では、ハロカーボン発生強度） $x_1, x_2, x_3, \dots, x_m$ からなる列ベクトル X 、観測値 $y_1, y_2, y_3, \dots, y_n$ からなる列ベクトル Y 、観測値の誤差を ε とした時、観測値と未知のパラメータが n 行 m 列の行列 A を通じて $Y=Ax+\varepsilon$ という線形方程式（観測方程式）で結ばれているとし、行列の特異値分解法を用いて、この方程式を解いて x を求める。具体的には、観測濃度の時系列を c 、応答行列（ハロカーボンの発生強度と観測された大気中濃度を対応させる行列）を G 、単位行列を I 、 x および z に対する逆共分散行列（観測値および計算値の誤差の逆数を対角成分に持つ行列）をそれぞれ W 、 X として、 $Y=Ax+\varepsilon$ の要素を以下のように表す。

$$y = \begin{pmatrix} c \\ z \end{pmatrix} \quad A = \begin{pmatrix} G \\ I \end{pmatrix} \quad Y = \begin{pmatrix} X & 0 \\ 0 & W \end{pmatrix}$$

ここで、以下の評価関数 J を最小にするように特異値分解法を用いて解き、 x の推定値を得た。

$$J(x) = (y - Ax)^T Y (y - Ax)$$

$$\hat{x} = (A^T Y A)^{-1} A^T Y y$$

特異値分解の計算には、TRANSCOM 3 で二酸化炭素の逆計算に使われた計算プログラムを利用した⁸⁾。また、RMSE(根平均二乗誤差: root mean square error)で表される、逆計算前後での観測値と

計算値の残差を逆計算の有効性の指標とした⁹⁾。 $RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (a_i - m_i)^2}{n}}$

(3) 国際連携によるグローバルスケールのハロカーボン排出モデル解析

波照間、落石の観測データを国際的なネットワークに提供し、グローバルな排出量推定に貢献することは本研究の重要な目的の一つである。そのため、国際的なハロカーボンモニタリングネットワーク及びノルウェー大気研究所のDr. Andreas Stohlとの共同研究としてグローバルスケールのハロカーボン排出モデル解析の研究を実施した。この研究に利用されたステーションについて緯度、経度、高度、ネットワークグループ名と計算に利用した観測期間を表1に示す。また、図5には各ステーションを地図上にプロットして示した。

この研究には、長寿命のハロカーボンについてリージョナルあるいはグローバルな排出量を決めるために、解析的なインバージョン法を改良して使用した。この方法は、ラグランジアン粒子拡散モデル (LPDM) を使った観測ステーションからの20日間のFLEXPARTモデル¹⁰⁾を用いたバックワードシミュレーションに基づいている。それぞれのステーションについてベースラインの時間変動を客観的に決め、観測とモデルのベースラインからの増分を使ってa priori排出分布を改良

表1. グローバルなハロカーボン排出モデル解析に用いられた観測ネットワーク

ステーション	緯度	経度	高度	ネットワーク	期間
Mace Head (Ireland)	53.3	-9.9	25	AGAGE	1/2005- 3/2007
Trinidad Head (California)	41.0	-124.1	140	AGAGE	1/2005- 3/2007
Cape Grim (Tasmania)	-40.7	144.7	164	AGAGE	1/2005- 3/2007
Ragged Point (Barbados)	13.2	-59.4	42	AGAGE	5/2005- 3/2007
Cape Matatula (American Samoa)	-14.2	-170.6	77	AGAGE	5/2006- 3/2007
Jungfraujoch (Switzerland)	46.5	8.0	3580	SOGE	1/2005- 3/2007
Monte Cimone (Italy)	44.2	10.7	2165	SOGE	1/2005- 3/2007
Zeppelin (Spitsbergen)	78.9	11.9	478	SOGE	1/2005- 12/2006
Hateruma (Japan)	24.0	123.8	47	NIES	1/2005- 3/2007

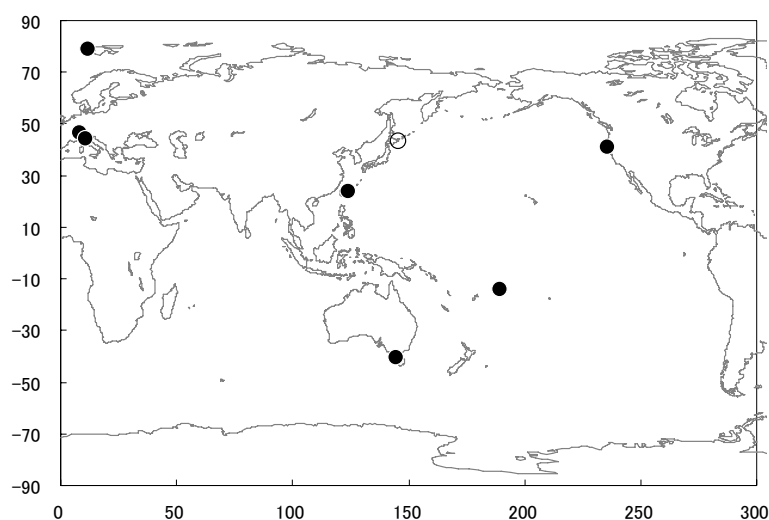


図5. モデル計算に用いられた高頻度モニタリングステーション
(なお、○は落石ステーション)

する。例えば、HFC-134a放出のa prioriに関しては、Ashford et al. (2004)¹¹⁾から2005-2007年のグローバルな全排出量の予測を使い、2005年以降についてはAFEAS (2007)に合うよう若干の修正を行った。放出量の空間分布についてはUNFCC (United Nations Framework Convention on Climate Change)を通して2005年のトータル放出が得られる国についてはそれを利用した。各国内では、グリッド化した人口密度データセットを利用して割り振った。グローバル全AFEAS放出量からUNFCCC放出量を差し引いた量は残りの国々に人口に比例して割り振った。

対象はHFC-134a、HFC-152a、HCFC-22とした。詳細な計算は本研究に直接関係しないので割愛するが、研究成果-誌上発表②に示されている。

4. 結果・考察

(1) 波照間島、落石岬におけるハロゲン系温室効果気体の高頻度観測

波照間では、2004年5月～2008年12月の観測期間中に約29,000組のデータが、落石では2006年9月～2008年12月に約12,000組のデータが得られた。

①波照間・落石におけるハロゲン系温室効果気体の経年変化

観測されたハロカーボン類は成分によって異なる変動パターンを示した。図6a～1に両ステーションで観測されたHFC-134a、HFC-152a、HFC-23、HFC-32、HCFC-22、HCFC-141b、HCFC-142b、HCFC-124、SF₆、CFC-12、CFC-114、CFC-11の濃度を時系列で示す。また、表2には、HFC-134a、HFC-152a、HFC-23、HFC-32、HCFC-22、HCFC-141b、HCFC-142bの各年のベースライン濃度を波照間と落石の夏、冬、通年に分けて示す。なお、ベースライン濃度の抽出は、以下のように行った。まず、各月の全データセットの平均値と標準偏差(σ)を計算し、平均から±1σ以上離れたポイントを除く。このプロセスを残りのデータに対して繰り返し、2度目に残ったものの平均をその月のベースライン濃度とした。このうち、1、2月の平均を冬のベースライン濃度、7、8月の平均を夏のベースライン濃度、1～12月の平均を通年のベースライン濃度とした。

以下、代表的なハロカーボンの変動について特徴を述べる。

・HFC類 HFC-134a(図6(a))は大気中に最も多く蓄積しているHFCで、カーエアコンの冷媒として使用量が急増している。その年間排出量は2000年の85Ggから2006年の138Ggまで毎年ほぼ10Gg増え、大気中の存在量は1033Ggに達している(AFEAS, 2008)。大気寿命は約14年である。HFC-134aの波照間における月別ベースライン濃度の年平均は2005年に37ppt、2006年に42ppt、2007年に47ppt、2008年に52pptで毎年10%以上の割合で増加している。落石においても2007年の49pptから2008年の54pptへ11%増加した。他のHFC類やHCFC類と同様に、波照間では冬～春に短期間の濃度増加(汚染イベント)がしばしば観測されているが、HFC-152aやHFC-23に比べると、それほど顕著ではない。落石では汚染イベントはむしろ夏に多く観測されている。

HFC-23(図6(c))はHFC-134aに次いで存在量が多く、主にHCFC-22の製造過程における副産物として排出されている。波照間では年4～5%の割合で増え続け、2008年のベースライン平均濃度は22.8ppt、落石でも2007年から2008年にかけて約3%増加して、2008年のベースライン濃度は22.2pptであった。波照間におけるベースライン濃度が落石を上回っている例はHFC類の中ではHFC-23だけである。また、波照間では冬～春にHFC-23の汚染イベントが多数見られるが、落石では目立たない。これは後述するように、波照間の大気に大きな影響を及ぼす中国からのHFC-23排出量が特に多いことによって説明できる。

HFC-152aは溶媒のほかCFC類に替わるスプレーとして使われている。大気寿命は約1.4年と短いため、他のハロゲン系温室効果気体に比べると地球温暖化ポテンシャル(GWP)は小さい。北半球中緯度で1994年から2004年にかけて年間0.11～0.6pptの割合で、南半球中緯度では1998年から2004年にかけて0.09～0.4pptの割合で増加したと報告されている¹²⁾。その後も増加を続けていることが波照間・落石のデータから分かる。HFC-152aのベースライン濃度は大きな季節変化を示し、落石においてもその傾向が明瞭に確認される。この変動要因については次項で議論する。

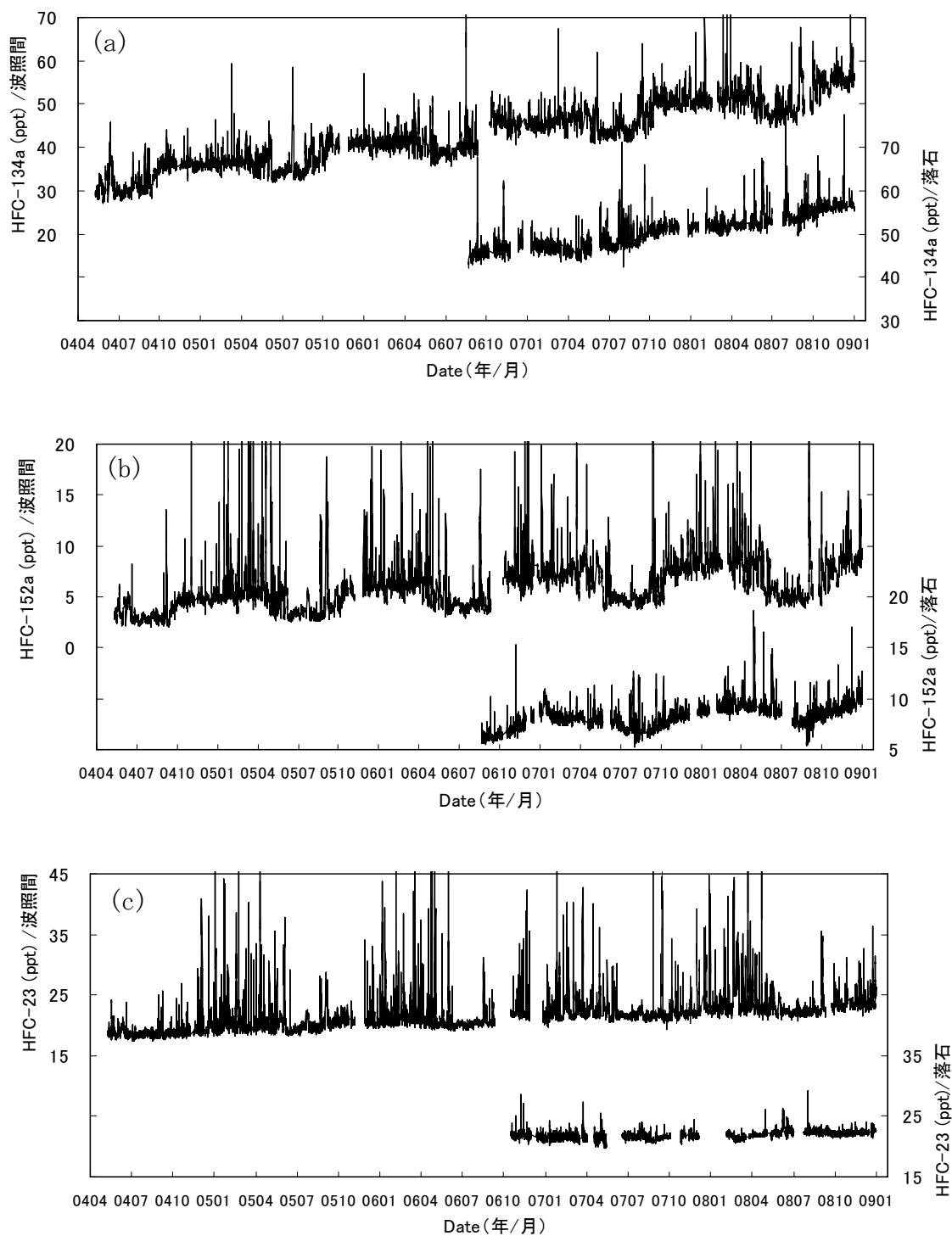


図6. 波照間島と落石岬で観測された大気中ハロカーボン濃度の変動.

(a)HFC-134a, (b)HFC-152a, (c)HFC-23.

上段/左軸：波照間島（2004年5月～2008年12月）、下段/左軸：落石岬（2006年9月～2008年12月）.

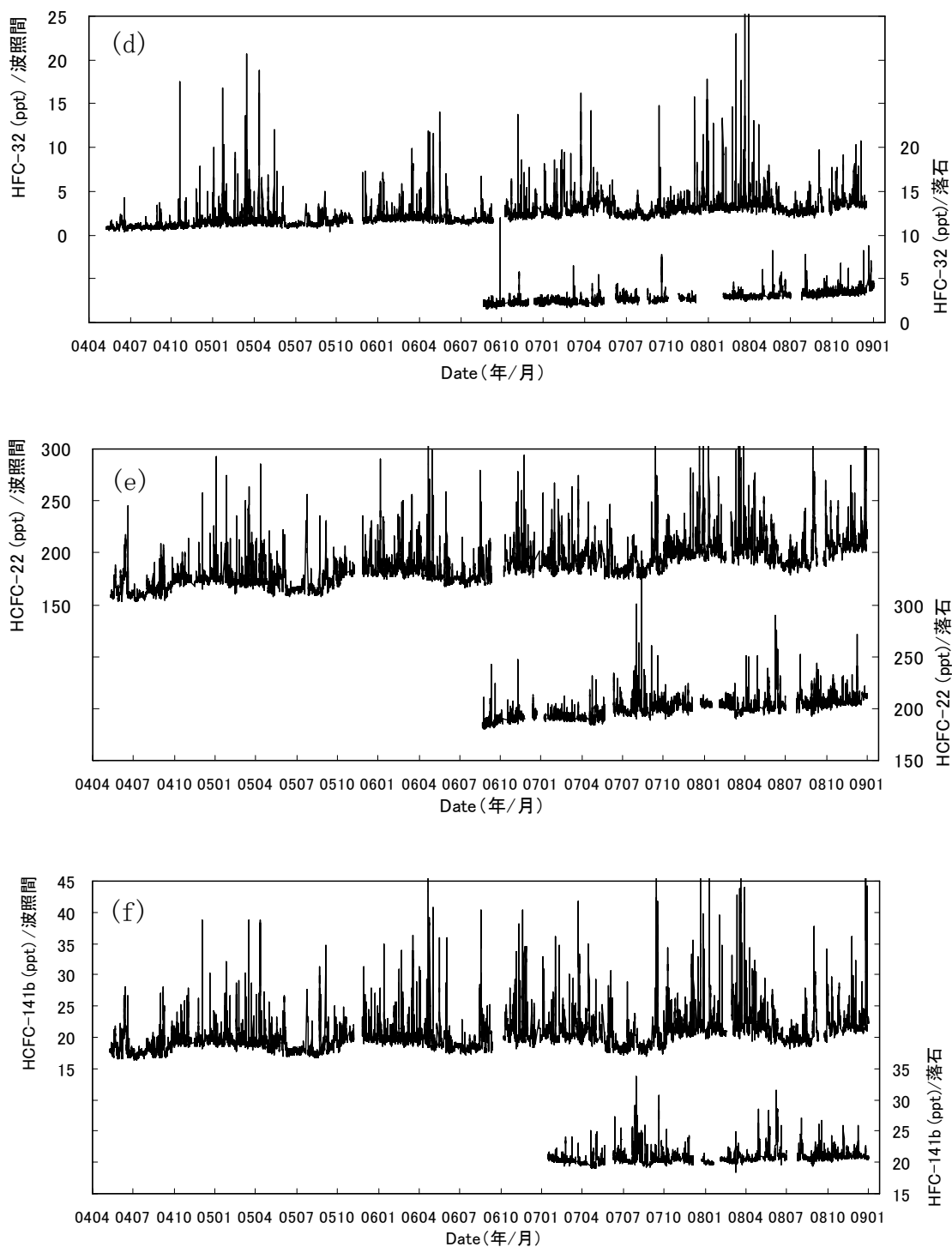


図6 (続き). 波照間島と落石岬で観測された大気中ハロカーボン濃度の変動

(d)HFC-32, (e)HCFC-22, (f)HCFC-141b.

上段/左軸: 波照間島 (2004年5月~2008年12月)、下段/左軸: 落石岬 (2006年9月~2008年12月).

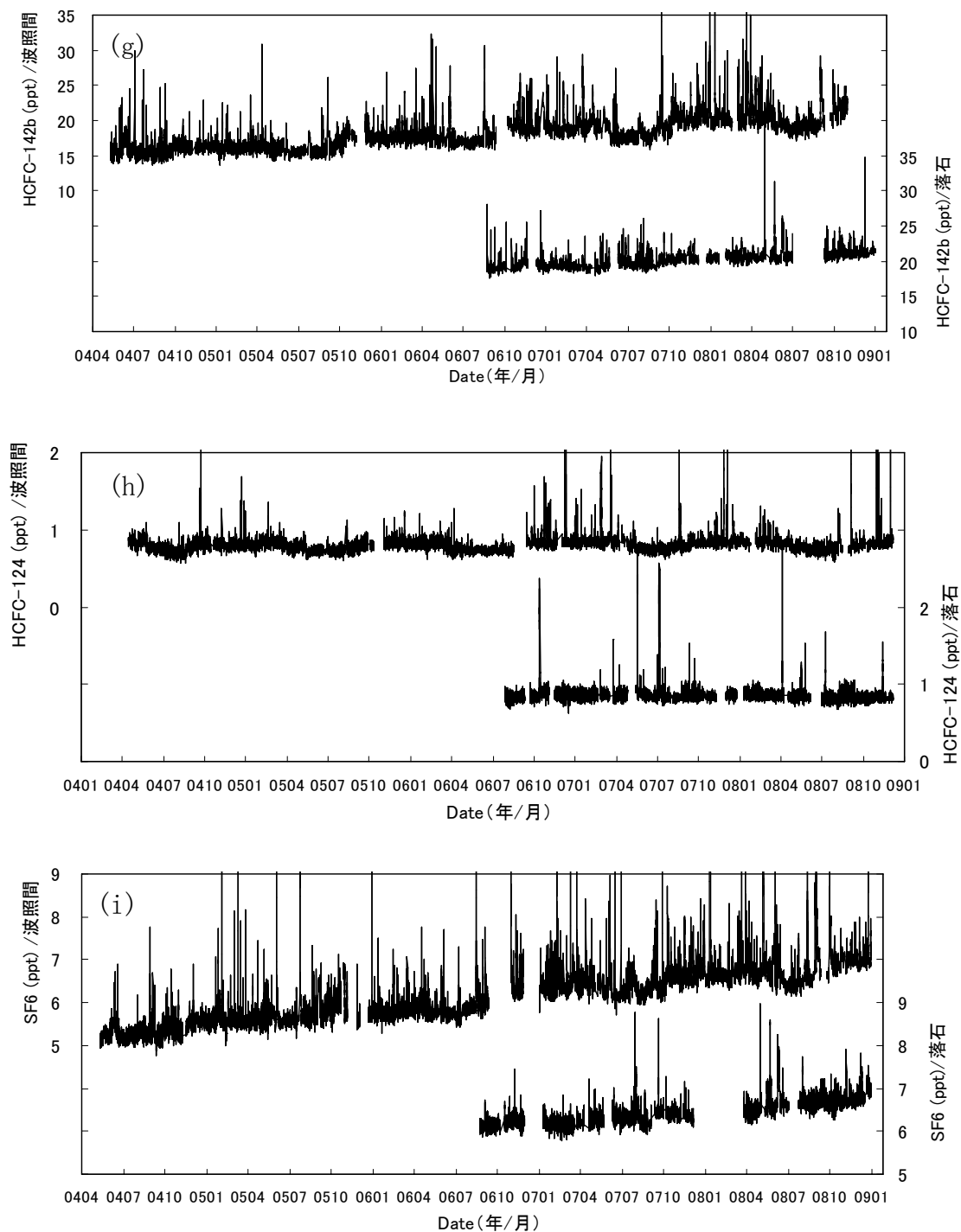


図6 (続き). 波照間島と落石岬で観測された大気中ハロカーボン濃度の変動.
 (g)HCFC-142b, (h)HCFC-124, (i)SF, (j)CFC-12, (k)CFC-114, (l)CFC-116.
 上段/左軸: 波照間島 (2004年5月~2008年12月)、下段/左軸: 落石岬 (2006年9月~2008年12月).

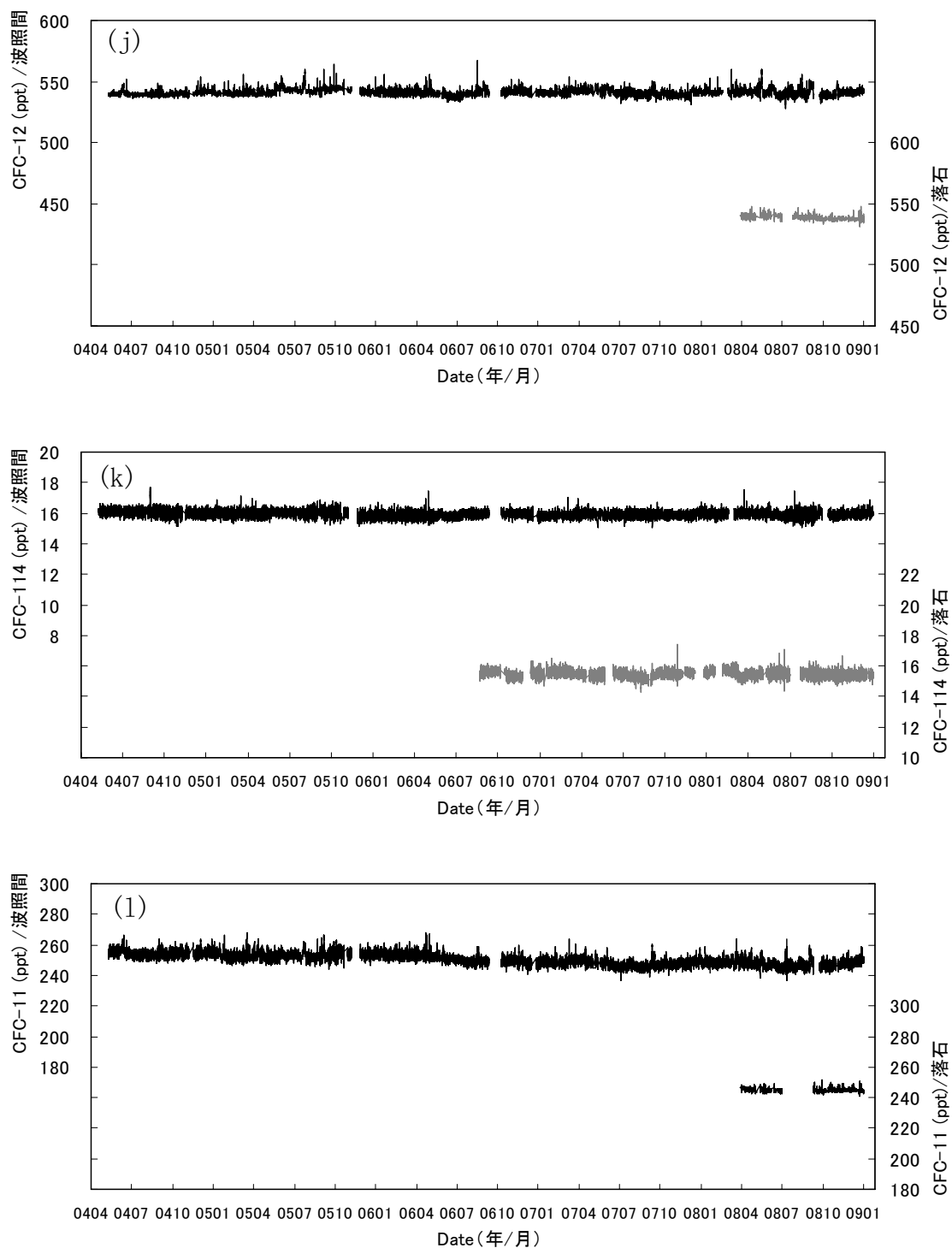


図6 (続き). 波照間島と落石岬で観測された大気中ハロカーボン濃度の変動.

(j)CFC-12, (k)CFC-114, (l)CFC-11.

上段/左軸: 波照間島 (2004年5月~2008年12月)、下段/左軸: 落石岬 (2006年9月~2008年12月).

表 2. 波照間と落石における夏 (7・8 月)、冬 (1・2 月)、通年のベースライン濃度の経年変化

期間	HFC-134a (ppt)		HFC-152a (ppt)		HFC-23 (ppt)		HFC-32 (ppt)		HCFC-22 (ppt)		HCFC-141b (ppt)		HCFC-142b (ppt)		
	波照間島	落石岬	波照間島	落石岬	波照間島	落石岬	波照間島	落石岬	波照間島	落石岬	波照間島	落石岬	波照間島	落石岬	
夏	2004	30.5		2.8		18.5		0.9		161.5		17.9		15.4	
	2005	34.5		3.4		19.5		1.2		164.5		17.8		15.6	
		(+13.2%)		(+18.5%)		(+5.4%)		(+34.5%)		(+1.8%)		-(+0.5%)		(+1.4%)	
	2006	39.4		4.2		20.3		1.7		175.4		18.6		17.1	
		(+14.1%)		(+23.5%)		(+4.3%)		(+38.0%)		(+6.6%)		(+4.4%)		(+9.5%)	
2007	43.8	48.2	4.7	6.9	21.6	21.5	2.2	2.6	183.5	199.2	18.5	20.4	17.8	19.6	
	(+11.1%)		(+12.6%)		(+6.1%)		(+33.3%)		(+4.6%)		(-0.6%)		(+3.8%)		
2008	47.9	54.2	4.9	8.0	22.2	22.4	2.7	3.3	190.1	204.3	19.7	20.7	19.1	21.2	
	(+9.5%)	(+12.5%)	(+5.0%)	(+15.9%)	(+3.1%)	(+4.0%)	(+20.4%)	(+30.5%)	(+3.6%)	(+2.5%)	(+6.7%)	(+1.7%)	(+7.6%)	(+8.1%)	
冬	2005	35.9		5.1		19.9		1.5		173.0		19.4		16.2	
	2006	41.0		6.2		21.1		1.9		185.2		20.0		17.6	
		(+14.2%)		(+22.0%)		(+6.1%)		(+29.5%)		(+7.0%)		(+3.3%)		(+8.5%)	
	2007	45.2	47.2	7.1	8.1	22.0	21.5	2.6	2.4	188.4	191.7	20.4	20.4	18.7	19.3
(+10.3%)			(+14.6%)		(+4.2%)		(+33.5%)		(+1.7%)		(+2.2%)		(+6.7%)		
2008	50.5	51.9	8.1	9.3	22.8	21.9 ^{*a}	3.1	3.0	199.8	201.5	21.2	20.4	20.1	20.6	
	(+11.6%)	(+9.9%)	(+14.0%)	(+14.0%)	(+3.9%)	(+1.6%)	(+20.9%)	(+23.0%)	(+6.0%)	(+5.1%)	(+3.6%)	(-0.1%)	(+7.0%)	(+6.7%)	
通年	2005	37.0		4.8		20.0		1.5		172.9		19.1		16.4	
	2006	41.6		5.6		20.9		1.9		183.0		19.8		17.8	
		(+12.5%)		(+18.2%)		(+4.3%)		(+31.0%)		(+5.8%)		(+3.6%)		(+8.4%)	
	2007	46.7	48.6	6.7	7.8	21.9	21.5	2.8	2.6	191.4	197.3	20.2	20.3	19.0	19.7
(+12.2%)			(+20.1%)		(+5.0%)		(+43.7%)		(+4.6%)		(+2.2%)		(+6.4%)		
2008	51.6	54.0	7.1	8.9	22.8	22.2 ^{*b}	3.0	3.3	200.7	204.2	21.1	20.8	20.2	20.9 ^{*c}	
	(+10.4%)	(+11.1%)	(+5.3%)	(+13.0%)	(+3.9%)	(+2.8%)	(+5.4%)	(+28.5%)	(+4.9%)	(+3.5%)	(+4.7%)	(+2.3%)	(+6.8%)	(+6.2%)	

() 内は前年からの増加率

*a 1 月欠測のため、2 月のみのベースライン平均濃度

*b 1 月欠測のため、2~12 月のベースライン平均濃度

*c 6 月欠測のため、1~5 月と 7~12 月のベースライン平均濃度

そのほか、HCFC-22 に替わる家庭用エアコンの冷媒として使用量が急増している HFC-32 (図 6 d) は、波照間、落石のいずれにおいても夏・冬のベースライン濃度が年間 20% 以上の増加を続けている。この化合物も HFC-23 の場合と同様に波照間の冬~夏に見られる汚染イベントが数・量共に多い。

・HCFC 類 HCFC 類は温室効果気体であると同時にオゾン破壊ガスでもあり、その生産・消費はモントリオール議定書によって制限されているが、前述したように発展途上国ではこれらの生産・使用はまだ規制対象外となっている。

HCFC-22 (図 6 e) は大気中に最も多い HCFC で、その大気寿命は 12 年である。波照間における月別ベースライン濃度の年平均濃度は 2005 年に 173ppt、2006 年に 183ppt、2007 年に 191ppt、2008 年に 201ppt で、平均的な年増加率は 5% であった (表 2)。一方、落石におけるベースライン年平均濃度は波照間よりも高く、2007 年に 197ppt、2008 年に 204ppt であり、増加率は 3.5% であった。HCFC-22 に次いで存在量の多い HCFC-141b (図 6 f) と HCFC-142b (図 6 g) は大気寿命がそれぞれ 9.3 年、17.9 年である。波照間における HCFC-141b の月別ベースライン濃度の年平均は 2005

年の 19.1ppt から 2008 年の 21.1ppt まで年間 2-3%の割合で増加したが、HCFC-22 や HCFC-142b に比べて増加速度は鈍化している。また、2008 年の落石におけるベースライン濃度は波照間よりも低く (20.8ppt)、この化合物の北半球高緯度域における排出量が相対的に減っている可能性がある。一方、HCFC-142b については、波照間で 2005 年の 16.4ppt から 2008 年の 20.2ppt まで年率 6-8%で増加し、落石では 2007~2008 年に波照間よりも 0.7ppt 高い値で推移した。この 3 種類の HCFC ベースライン濃度は波照間では夏よりも冬に高くなる季節変動を示したが、落石では有意な差は見られなかった。また、1ppt 以下の低濃度で存在する HCFC-124(大気寿命 6 年)についてもその濃度変動の傾向が明らかになった (図 6 h)。波照間では HCFC-124 のベースライン濃度は他の HCFC 類と同様にわずかに冬の方が高濃度であり、2005 年~2008 年に 0.79ppt から 0.80ppt に増加した。

- ・ SF₆ : SF₆(図 6 i)は主として電気絶縁剤として使われている。大気寿命が長く、大きな GWP (22800) を持つ。波照間におけるベースラインの年平均濃度は 2005 年の 5.7ppt から 2008 年の 6.7ppt へ上昇した。2006 年以降の波照間の観測値では、HCFC-22 や HFC-134a などと同様に冬に夏よりも高濃度となる傾向が見られたが、落石では季節変化はほとんど見られない。

- ・ CFC 類とハロン類 : CFC 類とハロン類はモントリオール議定書によって全廃スケジュールが進んでいる。測定対象とした CFC-12(図 6 j)、CFC-114(図 6 k)、CFC-11(図 6 l)、CFC-113、CFC-115、H-1301、H-1211 はベースライン濃度の顕著な変化を示さず、汚染ピークも余り目立たなかった。他の CFC 類に比べて大気寿命がやや短い (約 75 年)CFC-11 については 4 年間で約 2%の減少が見られた。

なお、PFC 類については、(3) 節で詳しく述べる。

以上、HCFC 類、HFC 類の夏のベースライン濃度は、多くの場合、落石岬の方が波照間島よりもやや高めであることが分かった。この違いは、人為起源汚染ガスの排出はこれまで北半球中・高緯度で多く、ハロカーボン濃度は低緯度で低くなることを反映しているものと考えられる。波照間島は落石岬よりも緯度で 20 度近く南にあり、夏にはさらに低緯度から大気が入ることが多い。しかし、HFC-23 については、両観測地点でほとんど差が見られないことから、その排出分布が他のハロカーボンの場合と違っていることが示唆された。一方、冬のベースライン濃度では、HCFC-22、HCFC-142b、HFC-134a、HFC-152a は落石岬の方が波照間島よりも高いが、その差は夏の場合よりかなり小さいことが分かった。HFC-23、HCFC-141b と HFC-32 は逆に波照間島の方が高くなる傾向が見られた。秋・冬の波照間島には高緯度から気団が入り、アジア大陸の影響を受けやすいことが、夏に比べて高濃度のベースライン濃度をもたらしていると考えられる。

なお、波照間では HCFC-22、HFC-134a と HFC-152a 等について、キャニスターを用いた月 2 回の観測が以前から実施されてきたので比較を行った。キャニスターサンプルは同じタワーの高度 20m で採取されたものであるが、同時刻の連続観測値とかなりよい一致を示した。このキャニスターによるサンプリングはなるべく海風のときを選んで行われているが、必ずしもベースライン濃度とは一致していないことから、波照間のように汚染の影響をしばしば受ける地点では、ベースライン濃度の変動を見るためにも高頻度観測が必要であることが分かった。

波照間におけるベースライン濃度の季節変動の特徴について、南北両半球のベースライン濃度報告値との比較に基づいて次項で議論する。

②波照間で観測されるハロカーボンベースライン濃度変動の特徴 (Mace HeadおよびCapeGrimとの比較)

4-①では、波照間と落石におけるハロカーボン濃度変動の特徴を調べた。よりグローバルな視点で、これらの観測値の持つ意味を理解するため、波照間で得られたデータを、南北両半球中緯度のバックグラウンドステーションを代表するMace Head (アイルランド) とCape Grim (タスマニア) からの報告値 (<http://agage.eas.gatech.edu/>) と比較した。ここでは、対象化合物としてHFC-134a($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$), HFC-152a(CH_3CHF_2), HCFC-22(CHClF_2), HCFC-141b($\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$), HCFC-142b(CH_3CClF_2)および比較のために寿命の短いテトラクロロエチレン($\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$)を選んだ。

2004年5月～2008年10月に得られた波照間におけるHFC-134a、HFC-152a、HCFC-22、HCFC-141b、HCFC-142b、テトラクロロエチレン観測値全データと前項で求めた各月のベースライン濃度を図7a～fに示す。図には、Mace HeadとCape Grimについて報告されている2004～2008年の各月のベースライン濃度も合わせて示す。

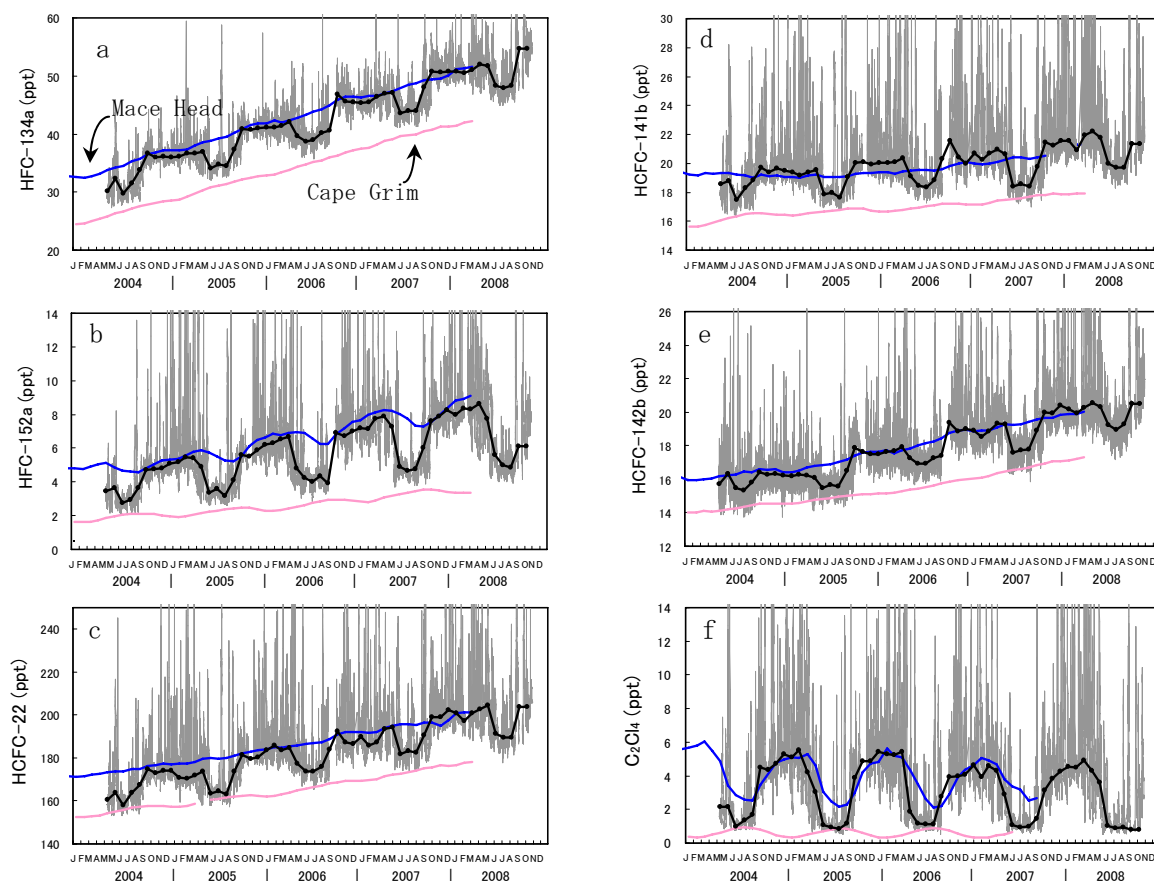


図7. 大気中ハロカーボンベースライン濃度の経時変化 (2004年～2008年).

(a) HFC-134a, (b) HFC-152a, (c) HCFC-22, (d) HCFC-141b, (e) HCFC-142b, and (f) C₂Cl₄.

波照間島における実測濃度(灰色線)、波照間島における月平均ベースライン濃度(黒太線)、および Mace Head (上側の細線) と Cape Grim (下側の細線) における月平均ベースライン報告濃度

・HFC-134a 波照間で観測された HFC-134a (図 7 a) のベースライン濃度は 10 月～4 月には Mace Head に近く、5 月～6 月には急速に減少して Cape Grim の濃度に近づき、9 月までそのレベルにある。10 月になると、ベースライン濃度は急激に上昇して Mace Head のレベルに戻る。このように波照間で観測される HFC-134a のベースライン濃度は南北両半球中緯度バックグラウンド濃度の間で振動し、その季節変動の振幅は 5-6ppt であった。冬には波照間に到達する気団の多くは北半球高緯度からアジア大陸上を通過して来るので、波照間と Mace Head における HFC-134a ベースライン濃度が近いことは、この化合物が北半球 (30° N 以北) でよく混ざっていることを示唆する。夏には、気団は主として太平洋から 20° N に沿って、あるいはもっと南から来ることが多く、時には南半球から来ることもある。このとき、波照間の HFC-134a は最低濃度となって Cape Grim の値に近づいた。つまり、波照間における HFC-134a 濃度の季節変化には、北半球の低緯度 (夏) ～中・高緯度 (冬) の濃度差が反映されていると言える。

・HFC-152a 波照間における HFC-152a (図 7 b) のベースライン濃度も南北両半球のバックグラウンド濃度の間で振動し、その季節的な振幅は HFC-134a の場合よりも顕著であり、年々拡大している。Mace Head と Cape Grim の HFC-152a バックグラウンド濃度にも明らかな季節変化が見られるが、これは比較的反応性の高い HFC-152a が夏には OH ラジカルとの反応によって消失が早まるためと考えられている。しかし、この反応に起因する変化は、両地点とも 10%以内であり、波照間における 30%以上の季節変動を十分に説明することはできない。HFC-134a の場合と同様に、大気の輸送を考慮すれば、冬には HFC-152a に富む北からの気団が、夏には HFC-152a の少ない南からの気団が流入してこのような季節変化をもたらしているためと考えられる。季節変動の振幅が HFC-134a の場合よりも顕著で拡大傾向にあることは、緯度方向のより大きな濃度差と北半球中～高緯度における排出量の急激な増加によると考えられる。

・HCFC-22 Mace Head と Cape Grim の HCFC-22 ベースライン濃度は約 20ppt の差を保ちながら、ほぼ直線的に増加している (図 7 c)。波照間の HCFC-22 ベースライン濃度はやはりこの両者の間で振幅するような季節変動を示した。波照間の冬のベースライン濃度の変化を詳細に見ると、Mace Head のベースライン値よりもやや増加速度が大きくなっている (2004-2005 年の冬には Mace Head の値より低い、2007-2008 年の冬にはほぼ同じレベルにある)。波照間が冬であっても Mace Head よりも低緯度にある気団の影響を受けやすいことを考えると、この傾向は HCFC-22 の主要な発生源分布が中国からの排出量の増加により低緯度にシフトしていることによって説明されるかも知れない。

・HCFC-141b と HCFC-142b 波照間における HCFC-141b のベースライン濃度の増加は Mace Head や Cape Grim と同様に鈍化している (図 7 d)。一方、HCFC-142b は年 5%以上の増加を続けている (図 7 c)。これら 2 化合物の季節変化は HCFC-22 とよく似ており、ベースライン濃度の比較では、HCFC-141b と HCFC-22 の相関係数 (r^2) は 0.80、HCFC-142b と HCFC-22 の r^2 は 0.95 であった。

他のハロカーボンと違って、HCFC-141b の冬のベースライン濃度は Mace Head のベースライン濃度よりも高いが、この理由としては、AFEAS で報告されているグローバルなセールス量の分布から示唆されるように HCFC-141b が低緯度で相対的に多く排出されていることが一因と考えられる。2004-2006 年の 0-30° N 域における HCFC-141b のセールス量は 30-90° N 域とほぼ同じであるが、

HCFC-22、HCFC-142b、HFC-134a のセールス量は 0-30° N 域で全体の 15%以下である。

・テトラクロロエチレン C_2Cl_4 はフッ素を含む温室効果気体ではないが、反応性の高い（寿命：約 99 日）ハロカーボンの例として Mace Head、Cape Grim のデータと比較した（図 7 f）。Mace Head では 3-4 月に最高となり、8-9 月に最低となるが、Cape Grim では 8-9 月に最高となって 2 月頃最低となる。波照間における C_2Cl_4 の月別ベースライン濃度の年平均濃度は 2005 年に 3.4ppt、2006 年に 3.4ppt、2007 年に 3.0ppt であった。 C_2Cl_4 の季節変動は Mace Head よりも大きく、その振幅は平均濃度の 120%に達し、最低濃度は Mace Head の場合よりも早く現れた。冬のベースライン濃度は Mace Head の値に近く、夏には Cape Grim の値に近づいた。そのことから、 C_2Cl_4 の大きな季節変動は両半球の間の大きな濃度差と北半球内の強い緯度グラジエントに関係していると考えられる。つまり、OH ラジカルとの反応よりも主として大気輸送がこの C_2Cl_4 の季節変動をもたらしているらしい。しかしながら、高緯度の大気が反応ロスの少ない冬に、低緯度の大気が夏に来ることを考えると、OH との反応は C_2Cl_4 のベースライン濃度の季節変化をある程度助長している可能性はある。

以上、4 年間のベースライン濃度に注目した解析から、波照間で観測されるベースライン濃度は Mace Head と Cape Grim のベースライン濃度の間で振動していることが明らかになった。この変動はこれらの化合物の北半球低緯度から中緯度にかけての緯度分布を反映しているらしいので、波照間のハロカーボンモニタリングはこれらハロカーボン類の緯度分布をある程度推測するのに役立つ。ベースライン濃度を支配する重要な要因を理解することは、波照間からのハロカーボンモニタリングデータをアジアからの排出量の解析研究やグローバルな存在量の推定に役立てることができる。また、これらの観測データは大気輸送モデルの検証にも有用であると考えられる。

（2）汚染イベントを利用した HFC 排出量の試算

高頻度観測によって短期間のハロカーボン汚染イベントを捉えることが可能になった。ここでは、この汚染イベントの起源を特定し、その発生地域からの排出量解析を試みる。

① 汚染イベント中の一酸化炭素濃度との比較による HCFC-22、HC-134a, HFC-23, HFC-152a 排出量の推定

図 8 に、2005 年 1 月 24 日から 2 ヶ月間の HCFC-22、HC-134a, HFC-23, HFC-152a 濃度と同期間中に同ステーションで観測された一酸化炭素 (CO) 濃度を示す。ここで観測されている汚染イベント 1~15 が東アジアのどの地域の排出によるものかを、全球三次元輸送モデル (Simulator of Tracer transport in the Atmosphere of Global Scale; STAG) の計算によって得られたタグ付きシミュレーション¹³⁾との比較によって調べた。その結果、イベント 1, 3, 9, 13, 14, 15 は主として中国のみの影響を受けたもので、イベント 2, 4, 5, 8, 10 は中国以外の台湾、日本、韓国のいずれかあるいはその組み合わせによるものであることが分かった。残りの 6, 7, 11, 12 は、両者の影響を区別できないケースである。図 8 の各化合物の濃度変動を詳細に見ると、汚染イベントが中国起源である場合と、それ以外の地域である場合によって、HFC 類、HCFC-22 の濃度増加割合に大きな違いのあることが分かる。たとえば、台湾の影響を強く受けているイベント 11 (2005

年3月11日13:00)では、HCFC-22とHCFC-134の濃度はそれぞれ81ppt、23ppt増加したのに対し、HFC-23とHFC-152の濃度にはほとんど変化が見られない。一方、中国起源のイベント13(2005年3月18日12:00)では、HFC-23とHFC-152の増加(それぞれ13.4pptと8.7ppt)がHFC-134の増加(5.3ppt)を大きく上回った。図9に中国起源と中国起源以外のイベントに分けて、COの濃度増加に対するHFC-134a、HFC-23、HFC-152aとHCFC-22の濃度増加の割合を示す。

このようなHFC類とHCFC-22の濃度増加の相対比および大気中CO濃度の増加に対する比は、それぞれの排出地域における放出量の相対比を反映するものと考えられる。そして、もし一つの成分だけでもその放出量(E_x , Gg/y)が分かれば、同じデータセットにある他の全ての化合物の放出量(E_r , Gg/y)が次の式を使って計算できることになる。

$$E_x = E_r \times \Delta C_x / \Delta C_r \times M_x / M_r \quad \text{式(1)}$$

ここで、 M_x と M_r は、成分xとレファレンス化合物rの分子量、 ΔC_x と ΔC_r はppt単位で表された濃度増加を表す。

この手法は、Palmer et al. (2003)¹⁴⁾とYokouchi et al. (2005)¹⁵⁾がアジアからのアウトフロー中および境界層内で観測された Δ ハロカーボン/ Δ CO比と Δ ハロカーボン/ Δ HCFC-22比を用いて地域スケールのハロカーボン排出量を算出した手法と同様に、トレーサー比法と呼ばれる。ここでは、中国からの一酸化炭素(CO)排出量がいくつかのインベントリーによって研究されていることを踏まえて、COをレファレンス化合物として選んだ。

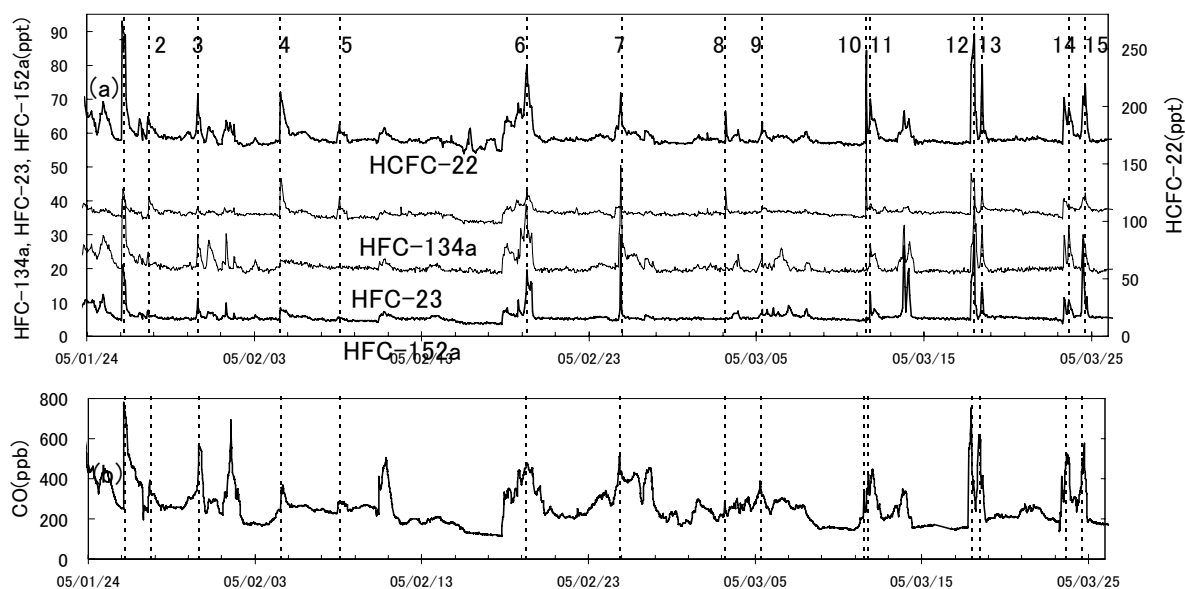


図8. 2005年1月24日～3月25日に波照間島で観測された濃度
(a)HCFC-22、HFC-134a、HFC-23、HFC-152a, (b)一酸化炭素

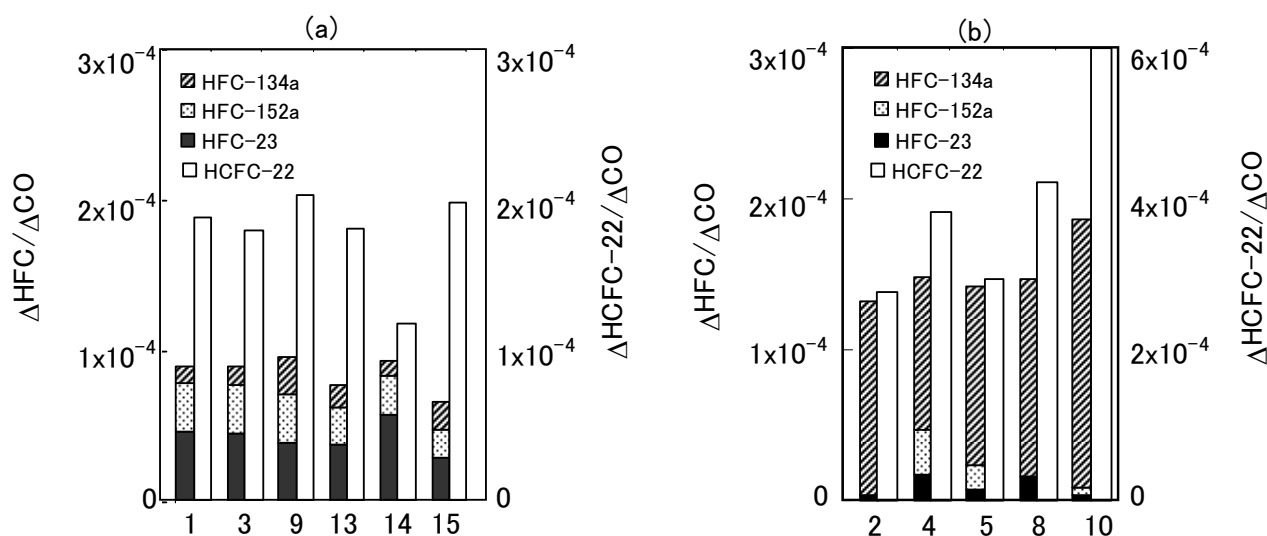


図9. COの濃度増加に対するHFC-134a、HFC-23、HFC-152aとHCFC-22の濃度増加の割合
(a)図8中の中国起源のイベント、(b)図8中の日本/韓国/台湾起源のイベント

2004年5月から1年間のデータセットでは、中国起源と特定されたイベントが14あり（内6イベントは図9中に示されたもの）。平均の濃度増加比は、 $\Delta\text{HCFC-22}/\Delta\text{CO} : 2.0 (\pm 1.0) \times 10^{-4}$ 、 $\Delta\text{HFC-134a}/\Delta\text{CO} : 1.2 (\pm 0.6) \times 10^{-5}$ 、 $\Delta\text{HFC-23}/\Delta\text{CO} : 4.7 (\pm 1.0) \times 10^{-5}$ 、 $\Delta\text{HFC-152a}/\Delta\text{CO} : 2.6 (\pm 0.9) \times 10^{-5}$ （カッコ内の数字は標準偏差）であった。中国における人為的なCO排出量（バイオ燃料と化石燃料）は116~168Tg/yで^{15,17,18}、その約60%が化石燃料起源と考えられているので^{14,16}、中国の化石燃料由来のCO発生量の平均推定値は86(±34) Tg/yとなる。バイオ燃料CO排出は主としてルーラル地域に分布しているため、都市域で排出されるHFCやHCFC増加時の ΔCO への寄与はCO全排出量に対する寄与に比べてかなり低いと考えられる。このようにして、中国からの排出量を化石燃料起源CO排出量を基に計算して、HCFC-22 : 52(±34) Gg/y、HFC-134a : 3.9(±2.4) Gg/y、HFC-23 : 10(±4.6) Gg/y、HFC-152a排出量 : 4.3(±2.3) Gg/y) が得られた。化石燃料CO排出量推定の不確かさと濃度増加比の不確かさから45%程度の誤差があり、さらにバイオ燃料CO排出量からの寄与を考慮すると、これらの値は過小評価となっている可能性がある。

この中国からのHFC-23放出量の推定値 ($>10 \pm 5$ Gg/y) は、US、ヨーロッパ、日本、カナダの2005年度のHFC-23総排出量推定値が5.4Gg/yであることを考えると非常に高い数字である。HFC-23はHCFC-22を生産する際の副産物であり、この回収・焼却処理が先進国に比べて遅れていることがその理由と考えられる。

また、台湾、日本、韓国の各国からの年間排出量については、波照間で観測される汚染イベントをそれらの一国に帰属できるケースが少なく、計算が不可能であった。しかし、図3(b)から、これらの国々から放出されるHFC-23量はかなり少なく、HFC-134がHFC排出の大半を占めていると考えられる。

②汚染イベント中の HCFC-22 との比較による中国からの全ハロカーボン排出量の試算

汚染イベントを活用する前項の手法を拡張して、測定対象とした全ハロカーボンについて中国からの排出量を試算した。ここでは、CO に代わって、モデル計算などによっても排出量の信頼性が向上してきた HCFC-22 排出量を基準とした。

排出量の少ない成分も対象に含めるため、比較的大きな汚染ピークを 2005 年 4 月～2009 年 3 月のデータから抽出し、その中でバックトラジェクトリーから明らかに中国起源と同定される 16 例のイベントを選んだ。これらの汚染イベント中の各成分の濃度増加の割合（モル比）を観測日と共に図 10 に示す。イベントによって各成分の相対比にはバラつきがあるが、常に HCFC-22 が最多であった。また、HFC-23 の比率には 2008、2009 年にやや減少傾向が見られた。全 16 イベントにおけるハロカーボン排出割合の平均をモル比、重量比、温暖化ポテンシャル比の 3 通りで図 11 に示す。モル比では HCFC-22 (45%) に次いで、HFC-23 (14%)、HCFC-141b (9%)、CFC-11 (5%)、HFC-152a (5%)、HFC-32 (5%)、HCFC-134a (4%) が多く、SF₆ や PFC 類の割合は小さい。重量比では、HCFC-22 (43%)、HFC-23 (11%)、HCFC-141b (11%)、CFC-11 (8%)、HFC-134a (5%)、HCFC-142b (4%)、HFC-152a (4%) と続いた。

中国からの HCFC-22 排出量は上述の CO との比較によりおよそ 52Gg/y、後述の領域モデルとグローバルモデルでそれぞれ 32Gg/y と 60～71Gg/y と算出されており、概ね 50±20Gg/y と考えることができる。この HCFC-22 排出量を基準にして他のハロカーボン類のおよその排出量を試算した結果、HFC-134a : 5.1 Gg/y、HFC-152a : 3.9 Gg/y、HFC-23 : 12.3 Gg/y、HFC-32 : 2.8 Gg/y、HCFC-141b : 13.3 Gg/y、HCFC-142b : 4.9 Gg/y、HCFC-124 : 0.3 Gg/y、HCFC-123 : 0.5 Gg/y、CFC-12 : 5.1 Gg/y、CFC-11 : 9.3 Gg/y、CFC-113 : 3 Gg/y、CFC-113 : 3 Gg/y、CFC-114 : 0.4 Gg/y、CFC-115 : <0.1 Gg/y、SF₆ : 0.7 Gg/y、H-1301 : 0.1 Gg/y、H-1211 : 1.7 Gg/y、PFC 類 : 0.9 Gg/y と求められた。HFC-23、HFC-152a と HFC-134a は前項の同手法による 2004～2005 年の排出量及び(4)節で述べる領域モデルの計算結果とほぼ一致しているが、(5)節で述べるグローバルなモデル解析から求められた推定値 HFC-134a (9.8Gg/y(2005年)、11.9Gg/y(2006年))、HFC-152a (3.2Gg/y(2005年)、3.6Gg/y(2006年)) と比べると、HFC-152a はやや高く、HFC-134a はほぼ半分の値になっている。この違いとしては、中国国内のハロカーボン排出割合が必ずしも一定でないことが理由として考えられる。波照間で観測される汚染イベントの大半は上海周辺の排出に由来しているので、他の地域に比べて上海での排出量が特に多いあるいは少ない成分については、この汚染イベントを用いる国全体の排出量推定値の誤差は大きくなる。また、温暖化への寄与率で見ると(図 11 下図) HFC-23 の寄与が最大で(39%)、それに HCFC-22 が次ぐ(19%)。HFC-23 以外の HFC 類の寄与は小さくなり、SF₆ や PFC 類と CFC 類の割合が増している。従って、温室効果気体の削減という観点からは、中国の場合、HCFC-22 生成段階の HFC-23 排出を抑えることが有効であると言える。また、削減が進んでいる CFC 類の寄与がなお 3 割近くに上っていることは特筆に値する。

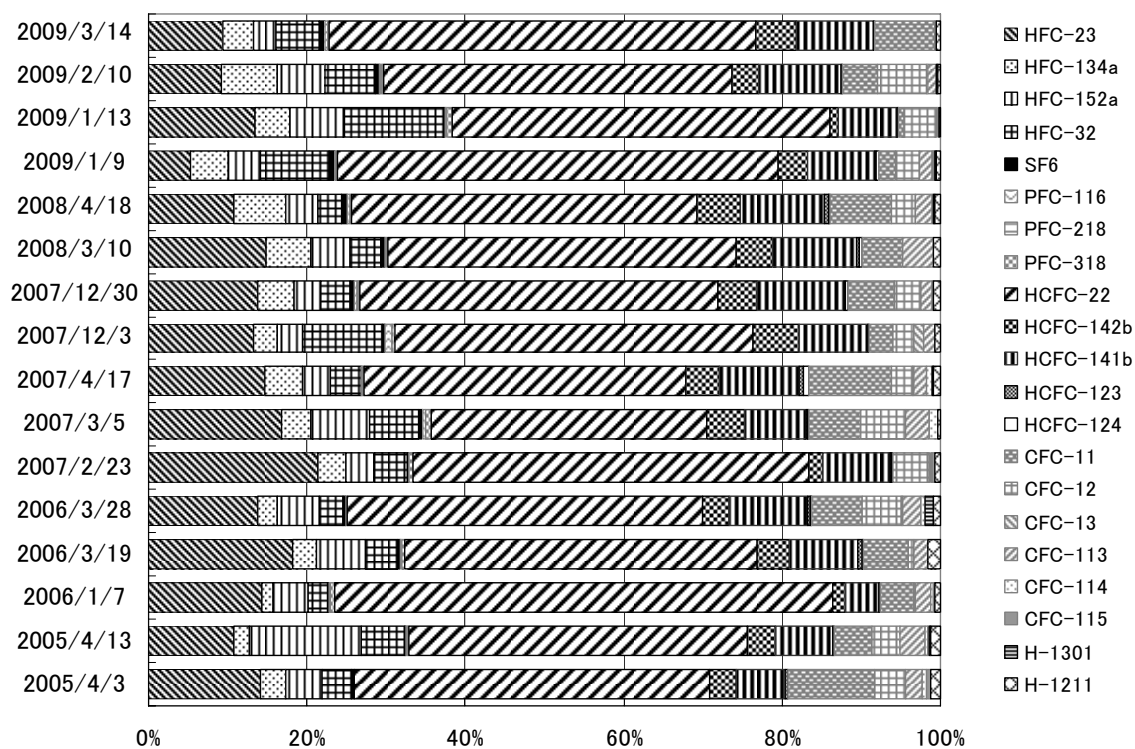


図 10. 中国起源汚染イベント時に観測されたハロゲン系温室効果気体の濃度増加の相対比 (モル比)

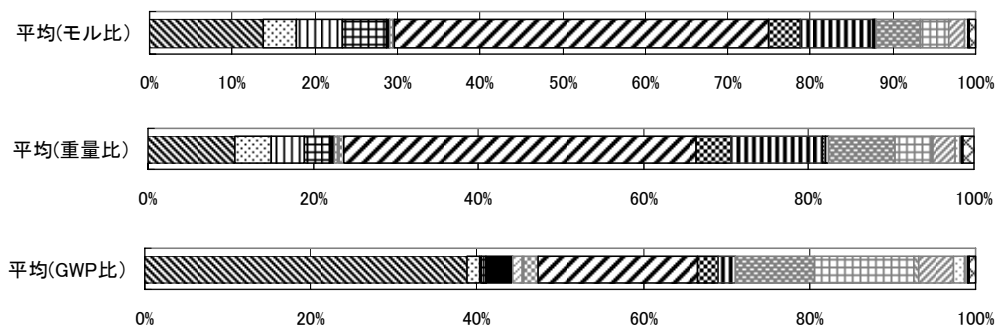


図 11. 16 例の汚染イベント時に観測されたハロゲン系温室効果気体の相対比 (図 10) の平均上から、モル比、重量比、温暖化ポテンシャル比

(3) PFC 類のトレンドと排出量解析

PFC は、CO₂ の約 1 万倍に匹敵する温暖化係数を持つ強力かつ長寿命 (>1000 年) な温室効果気体であり、京都議定書の規制対象物質とされている。PFC は主に、金属洗浄等に用いる溶媒や半導体製造時のエッチング剤として使用・排出され、また PFC の製造やアルミニウム生産過程から排出される。その結果、一部の PFC については大気濃度が増加する傾向にある。このため、グローバルおよびリージョナルスケールにおける PFC の排出量の把握が求められているが、PFC が低沸点であり、更に大気濃度レベルが低いことに起因する分析の困難さから、従来のハロゲン系温室効果気体モニタリングの測定項目には含まれていなかった。そこで、波照間島および落石岬における PFC の高頻度観測データを解析し、PFC の経年変化の把握と東アジア域における PFC 排出量の推定を行った。

図12に波照間島と落石岬で観測されたPFC-14 (CF₄)、PFC-116 (C₂F₆)、PFC-218 (C₃F₈)、PFC-318 (C₄F₈) の大気中濃度をHCFC-22と共に示す。両ステーションにおけるPFCの濃度レベルは同程度であり、2008年におけるPFC-116, PFC-218, PFC-318のベースライン濃度はそれぞれ、3.9ppt, 0.6ppt, 1.3pptであった。PFC濃度の経年変化は非常に小さいが、波照間島におけるPFC-116に+0.07ppt/年のわずかな増加傾向が見られた。これは北アイルランドのMace Headで観測されているPFC-116濃度の増加速度と同程度である¹⁸⁾。落石岬で観測されたPFC-14については、2006年9月～2007年1月の平均濃度が76.0ppt、2008年12月～2009年3月の平均濃度が77.8pptであり、+0.84ppt/年の顕著な経年増加が認められた。

観測された PFC-116, PFC-218, PFC-318 の濃度変動には、HCFC 類や HFC 類ほど顕著ではないものの、有意な濃度増加イベントが見られた。そこで、前述のトレーサー比法を用いて、汚染イベントを利用した各発生源領域における PFC 類の発生量の推定を試みた。トレーサー比法のリファレンス化合物には、ハロカーボンの中でも排出量の推定が進められている HCFC-22 を採用し、それぞれの汚染イベントに対応する発生源領域の推定には STAG によって計算された HCFC-22 のタグ付きシミュレーションを用いた。図 13 に示した 2006 年 11 月の波照間島における各化合物の観測値とモデルによる計算結果では、観測された汚染イベントのほとんどが中国起源であることがわかる。2008 年末までに波照間島で観測された汚染イベントのうち、単一の地域に帰属できるイベントの多くが中国起源(n=61)と同定され、台湾起源イベント(n=13)がそれに続いた。一方、落石岬ではそうした汚染イベントのほとんどが日本起源であった(n=22)。HCFC-22 の排出量として後述のグローバルモデルの計算結果(中国:70.65 Gg/yr、日本:7.785 Gg/yr)と Tsai and Chou(2008)¹⁷⁾による報告値(台湾:2.2 Gg/yr;消費量の半分が排出量に等しいと仮定)を用いて、PFC の排出量を計算すると、PFC-116 の排出量は、中国:0.69 Gg/yr、日本:0.23 Gg/yr、台湾:0.19 Gg/yr と推定された(図 14)。これら東アジアの国々からの PFC-116 の排出量(計:1.1 Gg/yr)は、PFC-116 の経年増加から推定されるグローバルな年間排出量(約 1.6Gg)の約 2/3 を占めている可能性が示された。この結果は、PFC-116 の主要な排出源である半導体工場が中国、日本、台湾などの東アジア地域に集中していることに加え、中国が世界のアルミニウム生産の約 1/3 を占める最大の生産拠点であることを反映したものと考えられる。国内においては推定された PFC 排出量のうち、PFC-116 (0.23±0.17Gg/yr) と PFC-218 (0.08±0.04 Gg/yr) については 相模湾上空の航空機観測を基に推定された排出量 (PFC-116: 0.19 Gg/yr, PFC-218: 0.06 Gg/yr, PFC-318: 0.02 Gg/yr)²¹⁾ と概ね一致したが、PFC-318 (0.18±0.15 Gg/yr) にはより高い結果が得られた。

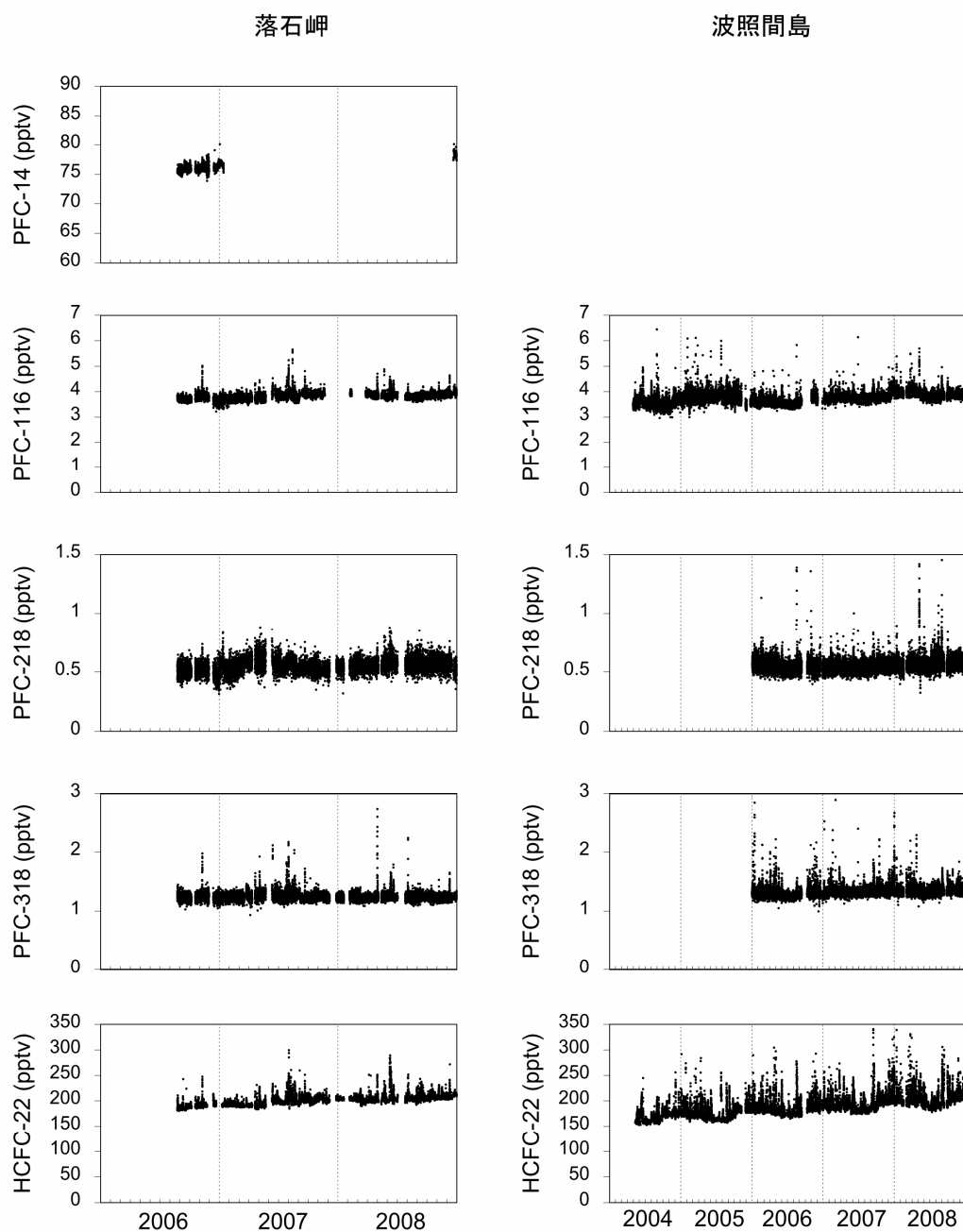


図 12. 落石岬および波照間島で観測された PFC と HCFC-22 の濃度変化

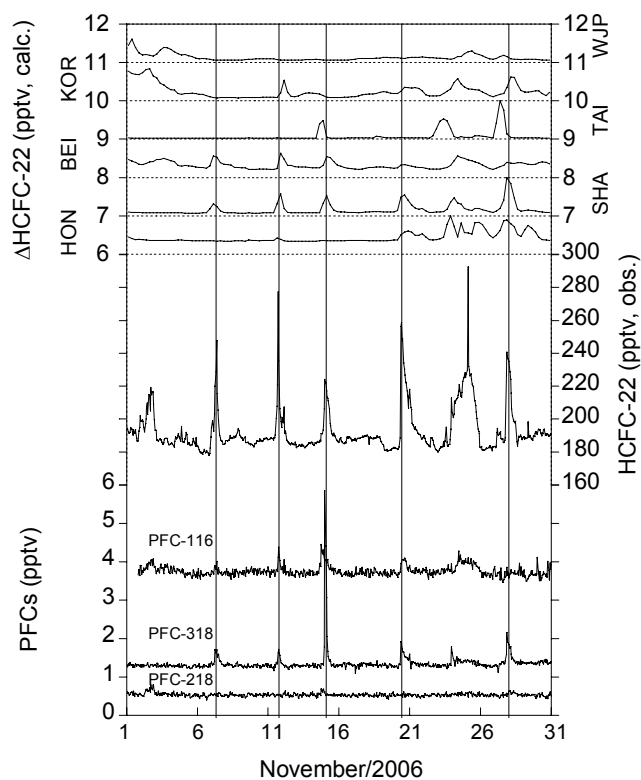


図 13. 2006 年 11 月の波照間島で観測された PFC および HCFC-22 の濃度変化と STAG による HCFC-22 のタグ付きシミュレーション結果との比較。KOR ; 韓国エリア、WJP ; 西日本エリア、TAI ; 台湾エリア、SHA; 上海エリア、BEI ; 北京エリア、HON; 香港エリア。

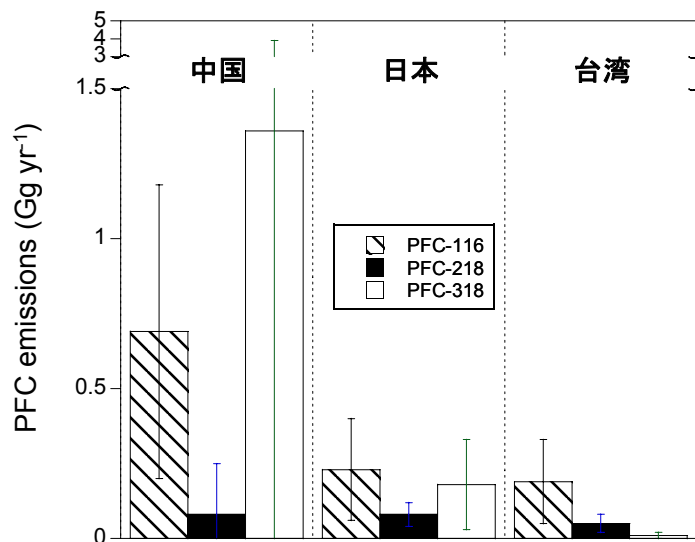


図 14. トレーサー比法により推定された中国、日本、台湾における PFC の年間排出量。

(4) 領域モデルによる HCFC-22 と HFC-134a の排出量解析

① フォワード計算の水平分解能、計算領域の検討

フォワード計算の水平解像度設定にあたり、まず、水平解像度80kmを40kmに変えた場合、フォワード計算結果がどのように変わるかについて調べた。その結果、分解能を上げたことにより、ピークがよりシャープになった。ピーク形状の向上は観測点から近い排出源からのトレーサーで最も顕著であった。排出されたトレーサーの輸送の間の拡散が最も小さいためと考えられる。

② RAMSによる気象場（風向・風速）の再現性の確認

フォワード計算の輸送の再現性を確認するために、波照間において観測された風向・風速と、RAMS(水平解像度40km)により計算された風向・風速の時間変動の比較を行った。その結果、モデル計算は、風向・風速とも、実測値の時間変動を概ねよく再現できていることが確かめられた。例外的に実測値と計算値のずれの大きい期間も見られたので、これらの期間については個別に輸送条件を考察した。その結果、汚染気塊の輸送中の拡散および、観測点における前線通過等、より詳細な気象現象の再現が必要な条件の下ではモデルグリッドや気象データのわずかなずれが、実測値と観測値の大きな差となって現れる場合があることを確認した。

③ 逆計算に向けた、排出源領域の区切り方の再検討

初期のタグ付きシミュレーションでは、図4 a)に示した通り、主に中国大陸を細かく分けた19領域に排出源分布を区切り、トレーサーの輸送を計算した。近隣の領域から排出された汚染気塊が波照間に到着するまでの間に混合してしまう場合、逆計算を行っても領域ごとの放出量を独立に計算することができないため、そのような領域はまとめて1つのトレーサーとすることにした。判別には、波照間における濃度の値同士のクロス相関で、相関係数(R)が0.3以上の領域をまとめることにした。19領域のうち最も高い相関を示したのは、領域11(上海)と領域13(済南)、次に高かったのは、領域7(中国東北部)と領域10(青島)で、それぞれR=0.7、0.6であった。中国以外でも、西日本と韓国がR=0.6と高い相関を示したが、違う国の領域同士をまとめることは避けた。このような方針で、図4 a)に示した19領域から図4 b)に示す12領域に減らした形で解析を進めることにした。新しい排出源分布を表3に示す。

表3. 波照間からの輸送パターンに応じて最適化した12排出源領域(図4 b)に対応)

1. Hokkaido	7. Northeast China (38°N<lat<45°N, 120°E<lon)
2. East Japan (136°E<lon)	8. North China (38°N<lat<45°N, 110°E<lon<120°E)
3. West Japan (lon<136°E)	9. Mid China (30°N<lat<38°N, 110°E<lon)
4. Okinawa	10. South China (20°N<lat<30°N, 115°E<lon)
5. Korea	11. Northeast region (45°N<lat, 110°E<lon)
6. Taiwan	12. West region (110°E<lon)

④フォワード計算結果（波照間）

図15下図に、40kmメッシュ計算で得られた全12領域のトレーサーに対する結果を足し合わせた濃度変動を示す。図15上図, 中図に示したそれぞれHFC-134a、HCFC-22の波照間における観測値（1時間毎）は、期間中十数回の鋭い濃度ピークを示しているが、ピーク強度を比較すると、既存の排出源推定値をそのまま用いた計算値（実線）は、観測値をほとんど再現できていないことがわかる。これは境界値として与えた推定排出量が、実際の値よりもかなり過少評価されているためと考えられる。図15中図のfactor5（破線）は、全ての排出源からの排出を5倍したもの、同china15（点線）は、中国の排出源からの排出のみを15倍したものである。これによると、1月下旬、3月下旬には中国からの影響が強く、2月には中国以外からの影響が強かったことがわかる。この傾向は、トレーサーごとの汚染気塊の動きとも一致していた。

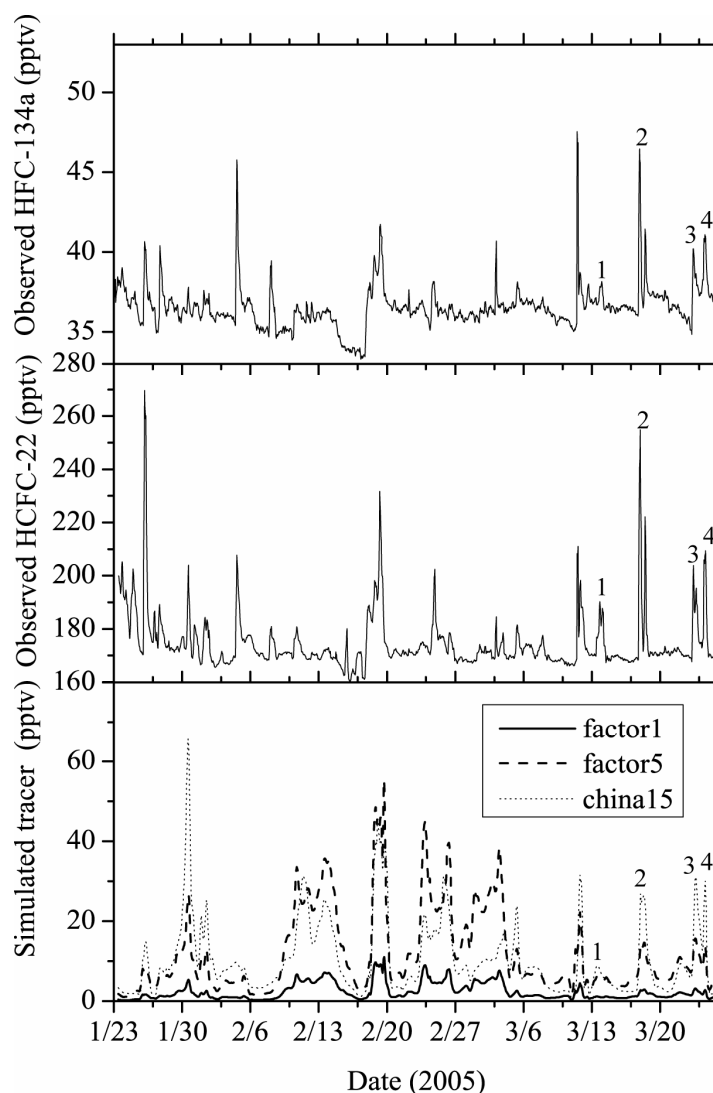


図15. 2005年冬季の波照間におけるHFC-134a濃度の観測値(上)、HCFC-22の観測値(中)、RAMS(下)によるトレーサー濃度計算値(40kmメッシュの全12トレーサー分の総和)。実線は境界値そのまま、破線は全てのトレーサーを5倍、点線は、中国由来のトレーサーのみを15倍した値

HCFC-22については、2006年、2007年の冬季のフォワード計算結果も解析に使用した。結果を図16に示す。

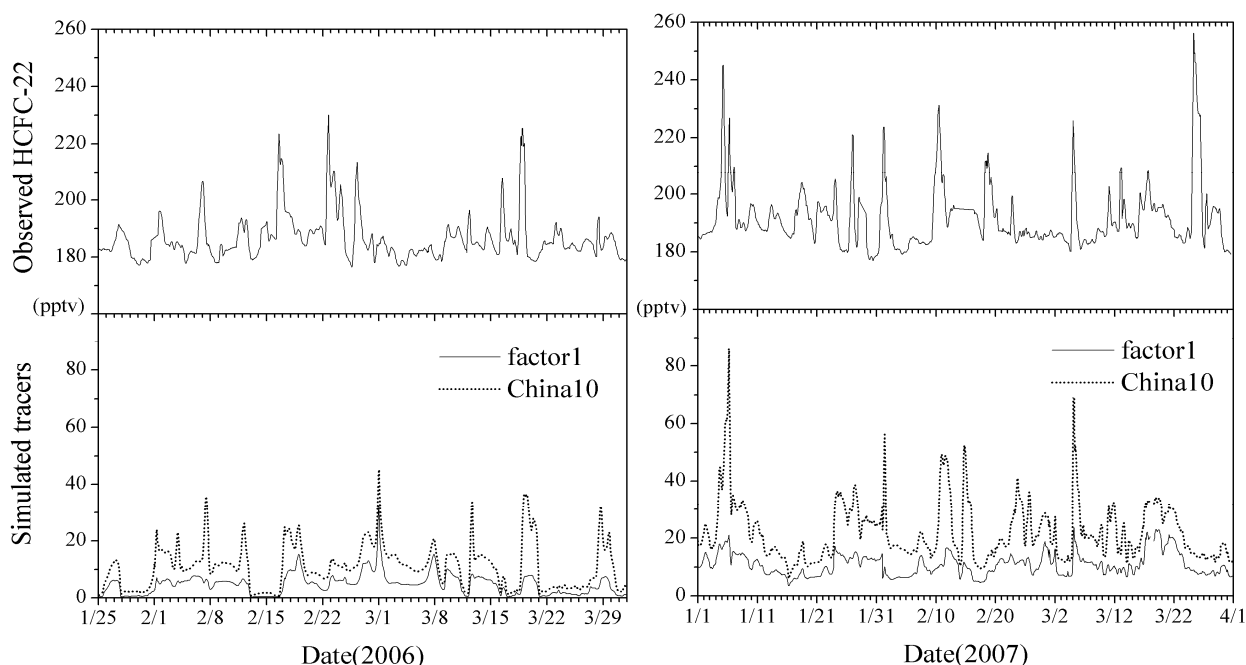


図16 2006年、2007年冬季の波照間における、RAMSによるトレーサー濃度計算値（40kmメッシュの全12トレーサー分の総和）。実線は境界値そのまま、点線は、中国由来のトレーサーのみを10倍した値。

⑤フォワード計算結果（落石）

観測値を用いた排出量解析をするのに、観測地点が増えることは、拘束条件として使える情報が増えることを意味するため、結果の誤差を減らすのに大きく貢献し得る。本研究でも、波照間のほかに、2006年より開始した、落石岬観測ステーション（以下、落石）におけるHCFC-22の連続観測データを用いた解析を試みた。

サブテーマ1のHCFC-22の2006年～2008年にかけてのモニタリング結果に示された通り、冬季～初春にかけて高濃度ピークが多い波照間とは異なり、落石では夏季に高濃度ピークが多かった。また、ベースラインは緯度の違いを反映して波照間より高いものの、高濃度ピークの高さは波照間とほぼ同等で、高濃度イベントの少ない冬季の濃度変動幅は波照間よりも小さいことが多かった。これは、冬季に落石に到達する高濃度気塊が少ないこと、ならびに、落石は冬季は風が強いことが多く、高濃度気塊が停滞・蓄積されにくいことによると考えられる。

これらの高濃度イベントがどのような排出源由来であるかを解明するために、落石についてもRAMSオンライントレーサーによるフォワード計算を2006年7月から2007年9月の期間について波照間と同じ条件で行った。2007年の冬季と夏季の計算結果を図17a, bに示す。

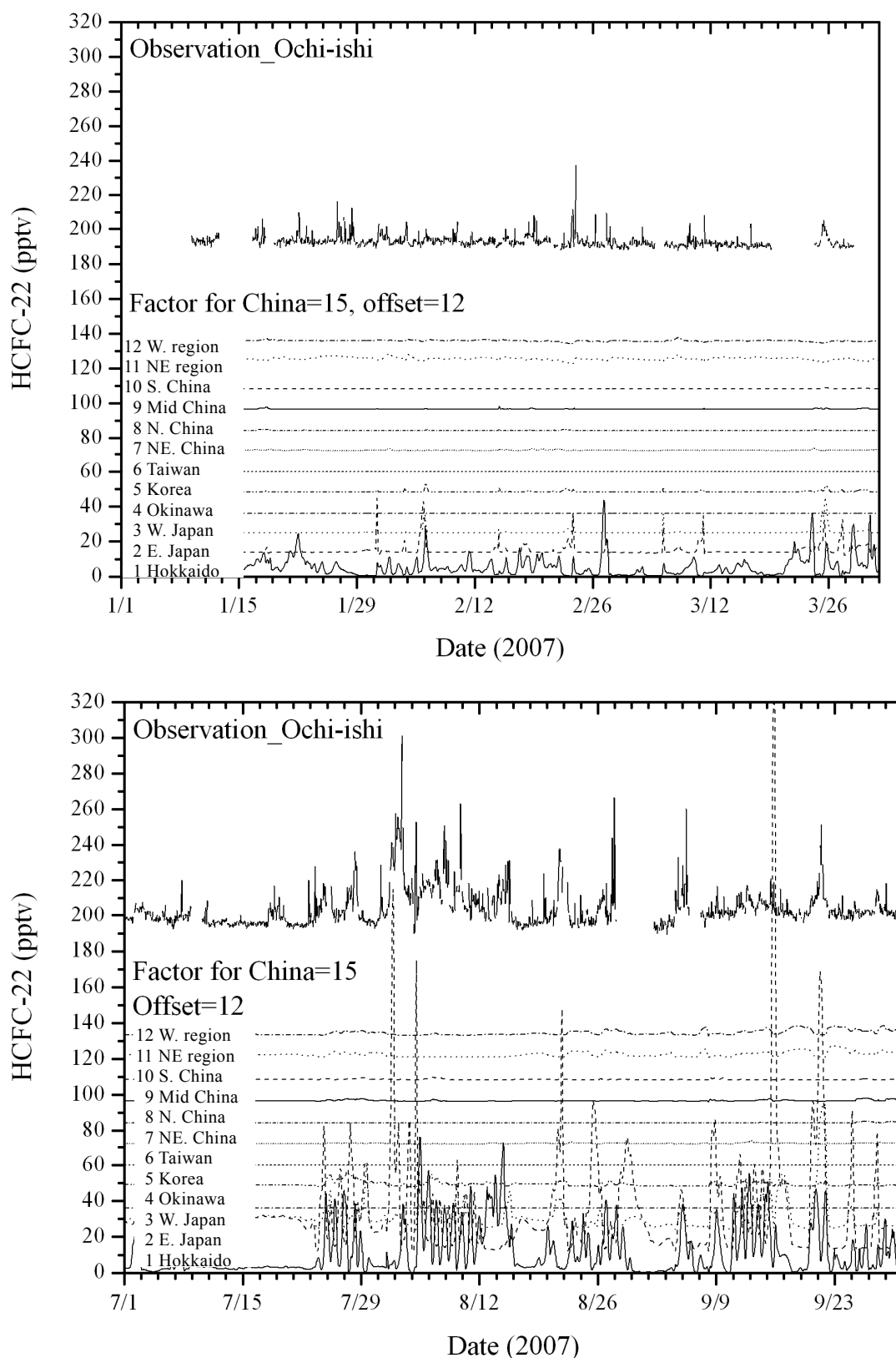


図17. RAMSタグ付きシミュレーションにより計算された、落石における、各排出領域ごとのトレーサー濃度の時間変化。a) 2007年1月～3月。b) 2007年7月～9月。(12領域の結果は12pptvずつずらしてプロットした。また、中国由来のトレーサー濃度に関しては15倍した値を示した。)

図 17a, b に示したフォワード計算結果によると、落石で見られた高濃度イベントのほとんどは、北海道または東日本由来であった。これは、夏季に太平洋高気圧の勢力が強くなると、南風条件になり、日本由来の高濃度気塊の影響を受けやすいためと考えられる。中国由来の高濃度イベントは、冬季にはほとんど見られず、夏季に少し見られたが、北海道または東日本からの高濃度気塊と重なって観測されている場合がほとんどであった。これは、冬季の西高東低の条件で、大陸由来の高濃度気塊が落石に到達する頻度が少ないことを示す。夏季にも日本を經由して輸送されるのが主と見られることから、波照間に比べ緯度が 20° 近く北に位置する落石では、中国の主な排出源からの高濃度気塊が直接輸送される頻度は非常に少ないことが示唆された。

なお、フォワード計算中の高濃度ピークの大きさは実測値と一致が見られないことも多く、特に、北海道・東日本由来の計算値は実測値を上まわる傾向があった。この原因としては、モデルグリッドの解像度や排出源分布の解像度が近い排出源（札幌など）からの輸送を表現するには不足している、モデル中の鉛直拡散や混合層高度がうまく表現できていない等の可能性が考えられた。このうち、モデルグリッドの解像度向上（ネスティングを利用して $40\text{km} \rightarrow 10\text{km}$ メッシュ）、モデル境界値として使用する気象データ (ECMWF operational) の解像度向上 ($2.5^{\circ} \rightarrow 0.5^{\circ}$ メッシュ) については、実際に行って結果を比較したが、どちらの解像度も過大評価の直接的原因ではないことが確認された。モデル中の鉛直拡散・混合層高度については、落石における HCFC-22 濃度の鉛直分布を確認したところ、非常に高い濃度を示したイベント時には高濃度気塊の鉛直分布が混合層内に限られていることが多く、これが原因で実測よりも濃度が高くなっていた。

以上の検討により、落石は波照間に比べて近傍に排出源が分布しているため、フォワード計算の各種設定により敏感であることがわかった。また、落石の結果を用いて不確定性の減少が期待できるのは、中国ではなく、日本からの排出であることがわかった。落石の結果を用い、PRTR⁸⁾等の日本からの排出量統計値との整合性を確認するのは大変興味深いだが、本研究では、統計値と実際の排出量との格差がより大きいと考えられる中国からの排出量推定を主な対象として、以降の逆計算による推定には波照間の計算のみを用いることとした。

⑥ 全球輸送モデルを用いた HFC-134a シミュレーション

図 18 に全球輸送モデルで計算した、波照間における 2005 年一年間の HFC-134a のベースライン (RAMS 領域外からの排出源のみを考慮) を、観測値とともに示す。観測、モデルともに HFC-134a のベースラインは数日の周期で動いており、モデルは、その濃度増減の周期を比較的よく再現していた。これは、領域外からの移流・拡散が、波照間における HFC-134a のベースライン変動の要因の 1 つであることを意味している。また、夏に低く冬に高い季節変動はモデルでも再現された。ただし、ベースラインの短周期変動・季節変動ともに、振幅の大きさは必ずしも観測とモデルとで一致しなかった。これは水平解像度の違いや輸送のずれのほか、モデルのコンディショニング (寿命 14 年の化合物をプレラン 5 年で調整した) にも由来すると考えられる。全球輸送モデルの結果はベースライン変動周期をよく再現するが、その振幅は観測値と異なっており、それ自体をベースラインとして使うのは難しい。今回の逆計算用には、全球輸送モデルの結果をピークフィッティング時の参考にご利用したにとどまるが、HFC-134a の場合、ベースラインの処理を無視できないことが確認された。

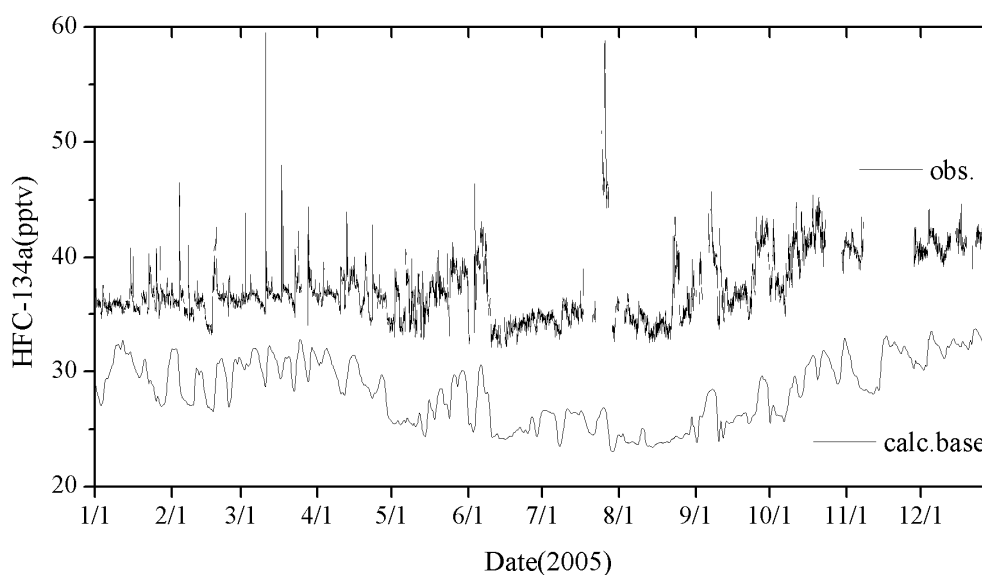


図18. 波照間におけるHFC-134aの観測値 (obs) と全球輸送モデルにより計算されたベースライン濃度 (calc.base)。濃度の絶対値は観測値のもの。計算値は観測値からずらしてプロットしてある。ただし、スケールは観測値と計算値とも同じである。

⑦逆計算の初期値

一般に逆問題では初期値の与え方が重要であり、良い初期値を与えるほど解に到達しやすくなる。今回の境界値そのものを与えて計算した結果を見ると（図15下図，係数=1）、中国の排出量が不足していることは明らかである。そこで、逆計算に移る前に、図15で示した計算結果を用いて、逆計算前に少しでも計算値を観測値に近づけるような、中国の排出量に対する係数を求めた。

タグ付きシミュレーションの結果によれば、図15下図の計算結果のうち、輸送の関係上、複数の異なる排出領域からの排出が混じったピークが多い中、3月下旬に見られた4本のピーク（図中、1～4の番号でマーク）は、独立に中国由来のピークであった。そこで、これらのピークの面積を観測値と比較することにより、計算に用いた排出量と実際の排出量との差を推定した。計算により得られたピークと観測ピークとの面積比は、平均するとHCFC-22で14.8（± 4.6）倍、HFC-134aで1.1（± 0.2）倍となった。HCFC-22については、2006年、2007年冬季に見られた中国由来の高濃度ピークを用いて同様の係数を求めたところ、平均10倍という値が得られた（年ごとの係数の違いは輸送の違いに由来する。⑧参照）。本結果に基づき、逆計算に使用する初期値としては、今回用いた初期値のうち、HCFC-22については2005年単独での解析には中国由来の排出量のみ15倍したものを、2005-2007年をまとめて解析する場合には10倍したものをを用いることにした。HFC-134aについてはHCFC-22用に作成されたGEIA排出分布の値をそのまま用いた。

⑧ 高濃度イベントを利用した逆計算

本課題における逆計算では、時間的なずれ・ベースラインからの影響を避けるため、高濃度イベントに伴うピーク一つ一つを観測値行列の要素として逆問題を設定した。他の季節は大陸からの輸送が少なく、イベント数を増やしてもあまり情報量が増えないことから、冬季のイベントの

みを用いた。高濃度イベントは、観測値（1時間値）を6時間隣接平均によりスムージングした上で、S/Nを基準に定義した。検出されたイベント数は、2005年に11、2006年に14、2007年に14であった。2005年冬季の計算期間において逆計算に使用したイベントに番号を付けて図19に示す。

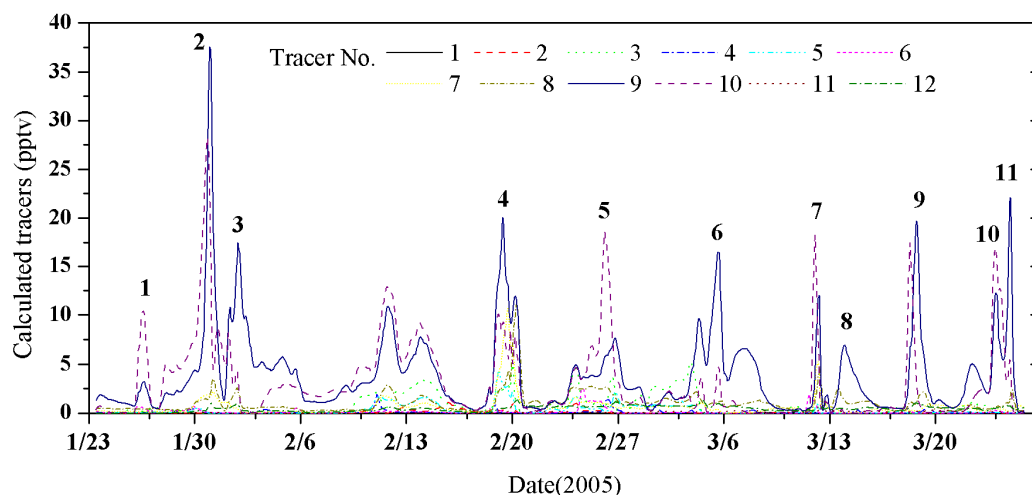


図19. RAMSにより計算された12排出源からの輸送されたトレーサーの波照間における濃度(ppmv)（12トレーサーのうち、中国由来の7～10は計算結果を15倍した値。各ピーク上の数字は逆計算に使用したイベント番号。）

観測値および、計算されたトレーサー濃度それぞれにイベントごとのピーク面積を計算し、観測行列と応答関数行列を作成した。本逆計算の定義に従うと、観測行列を構成する「観測誤差」の中には、観測そのものの誤差のほか、フォワードモデルの輸送誤差およびピークフィッティング誤差も含まれる。このうち、観測そのものの誤差は後者2つの誤差に比べて無視できるほど小さい（<1%）。しかしモデルの輸送誤差およびピークフィッティング誤差の評価には確立した方法はない。本研究では、実測値と計算値の残差（RMSE）を用いて年毎にモデル輸送誤差を求め、同じピークのピーク面積を、いくつかの異なるフィッティングパラメータを用いて求めた場合のバラつきを用いてピークごとにピークフィッティング誤差を設定した。得られた「観測誤差」は、ピークごとに1-70%と大きくばらついたが、これにより、実測値と観測値の一致が良く、ピークフィッティングの誤差が少ないイベントからの情報がより多く逆計算に取り入れられることになった。フラックスの事前推定値の不確定性は、日本、韓国、台湾については±5%、中国については50%、その他の領域については±10%とした。中国の事前推定値については不確実性が高いため、事前推定値およびその不確定性に対する感度解析として、事前推定値を10Ggから160Ggの範囲で様々に動かし、事前推定値の不確定性も50%から300%の範囲で動かして、逆計算結果を比較したところ、どの組み合わせを取っても年間排出量の事後推定値は±3%におさまることが確認された。

こうして作成した各行列を用いて最小二乗で求めたHCFC-22の領域別排出量の事後推定値と事前推定値およびそれらの不確実性の減少度を図20および表4に示す。なお、図20で示した相対標準偏差(%)は、2005年、2006年、2007年の各年のデータのみを用いて年毎の逆計算を行った場合の結果のバラつきから、不確実性の減少度(%)は、 $(1 - \sigma_{\text{a priori}} / \sigma_{\text{a posteriori}}) \times 100$ として求めた。

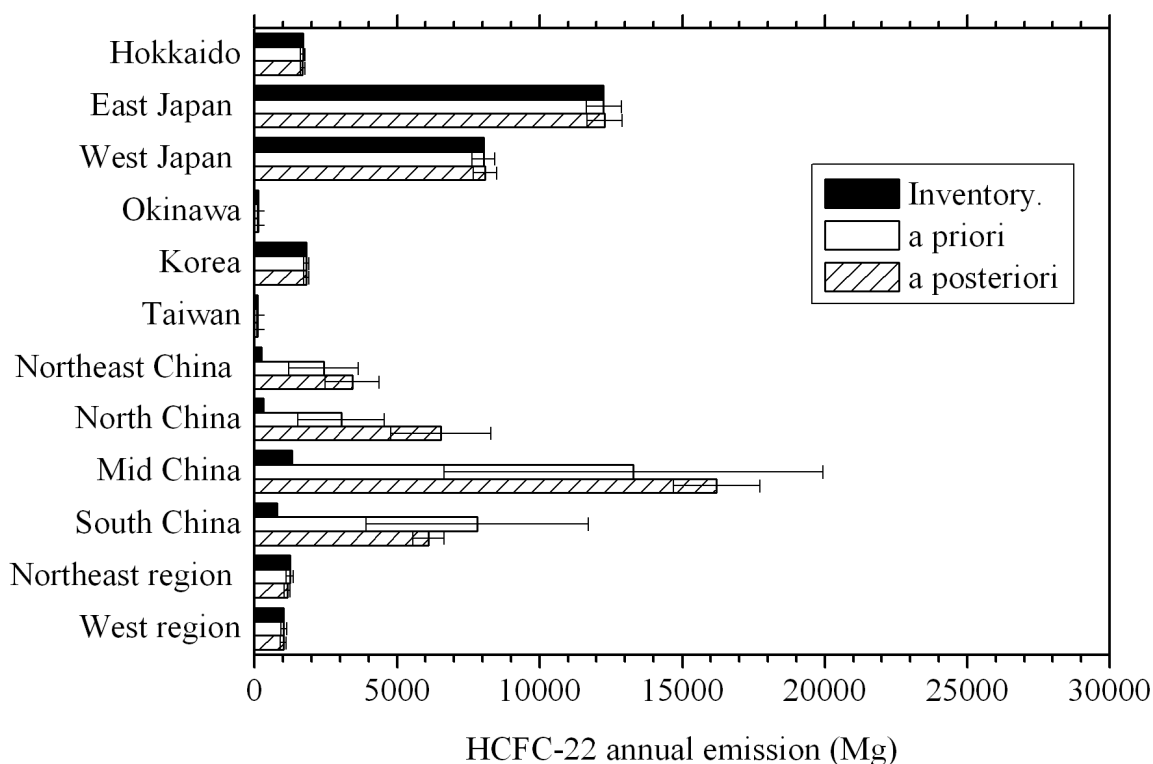


図20. 2005年～2007年冬季の波照間観測値を用いたHCFC-22の年間排出量についての逆計算結果。（黒：フォワード計算に用いた初期値（統計値）、白：逆計算に用いた事前推定値、斜線：逆計算後の事後推定値、エラーバーは共分散値。）

表4. 2005年～2007年冬季の波照間観測値を用いたHCFC-22についての逆計算結果（12領域ごとの事前推定値、事後推定値とそれらの比および不確実性の減少度）。排出量推定値の単位は年間トン。不確実性の減少度の低い領域には影を付けて示した。

	HCFC-22 (Mg)			stdev.			05-'07
	a pri.	a post.	post./pre.	a pri.	a post.	unc. red.	r. s. d.
Hokkaido	1695	1692	0.998	0.05	0.05	0	0.05
East Japan	12246	12284	1.003	0.05	0.05	0.1	0.08
West Japan	8034	8089	1.007	0.05	0.05	1.1	0.59
Okinawa	115	115	0.999	0.05	0.05	0	0.05
Korea	1805	1811	1.003	0.05	0.05	0.5	0.27
Taiwan	97	98	1.007	0.05	0.05	0.1	0.11
Northeast China	2423	3424	1.413	0.50	0.28	44.3	35.93
North China	3037	6531	2.151	0.50	0.27	46.2	46.46
Mid China	13297	16220	1.220	0.50	0.09	81.3	28.08
South China	7811	6103	0.781	0.50	0.09	82	55.48
Northeast region	1241	1144	0.922	0.10	0.09	5.7	0.92
West region	1026	1013	0.987	0.10	0.10	1.7	1.08

図20、表4に示すように、逆計算の前と後で大きく値が変わったのは、中国由来の排出値であった。これは、HCFC-22の中国からの排出量については、初期値（統計値）に対し、地域に応じて約8倍～21倍程度が排出されているという推定結果である。一方、北海道や東日本、沖縄、台湾などでは、それらの領域由来の高濃度イベントが観測期間に少なく、あっても他の領域からのイベントと重なり合っ情報がかうまく抽出できず、事前と事後の値が変わらないという結果になった。このような場合は逆計算により事前推定値の検証はできなかったことになるため、HCFC-22、HFC-134aともこれらの地域からの排出強度に関しては考察できない。よって、表4では、これらの領域からの結果には影をつけて示した。

中国由来の推定結果には、3年間のデータを年ごとに用いて逆計算を行った場合、地域により28～56%のバラつきが見られた。これは、経年変化を表す可能性もあるが、今回の逆計算では、トレーサー数12に対して各年のイベント数が十分に多くないため、年ごとの波照間への輸送パターンの違いによるバイアスが大きいと考えられる。計算期間中の波照間へ到達した気塊の排出源領域の寄与率を表5に示したが、どの年も中国中央部および南部からの輸送が卓越していたものの、年に応じて寄与率が異なっており、例えば2005年には、より排出量の多い中国中央部および南部からの輸送が特に卓越していたため、全体として中国からの排出量が高めに推定される、等のバイアスが見られた。この、輸送条件の違いに由来するバラつきを抑え、各領域に対する実測と計算の残差の不確定性を最小にすることを最優先にして、排出量推定には3年間まとめた形での解析を行った。

表5. 2005年～2007年冬季の波照間におけるHCFC-22項濃度イベントに対する、各排出源領域からの寄与率（フォワード計算結果に基づく）

	3 years	2005	2006	2007
1 Hokkaido	0.8	0.0	0.7	1.2
2 East Japan	1.0	0.8	0.1	1.8
3 West Japan	4.4	3.5	7.5	2.3
4 Okinawa	0.6	0.5	0.8	0.6
5 Korea	3.8	1.5	8.5	1.3
6 Taiwan	1.3	1.7	1.0	1.3
7 Northeast China	4.5	5.8	2.5	5.5
8 North China	9.6	8.9	10.3	9.4
9 Mid China	34.8	39.3	29.1	36.9
10 South China	26.5	36.2	27.8	20.7
11 Northeast region	6.2	0.7	4.5	10.3
12 West region	6.6	1.4	7.3	8.7

図20、表4の結果をもとに、中国からの年間推定排出量を計算すると、2005年～2007年の中国からのHCFC-22平均年間排出量は、32(±5) Ggとなった。この値は、図15のイベント1-4のみを用いて観測とモデルのピーク面積比から求めた43(±14) Ggより少なく、また、(2) - ①でトレ

トレーサー比法によって見積もった中国からのHCFC-22排出量52(±34) Ggに比べても低い、誤差範囲には含まれていた。また、(5)節で述べるStohlらのラグランジアン粒子拡散モデルを用いた計算結果(HCFC-22の2005年、2006年における中国からの年間排出量は59Gg、71Gg)よりも低い、Stohlらは本研究で用いた統計値に比べ6倍高い統計値(166Gg)を事前推定値として用いており、逆計算による事後推定値が事前推定値よりも低くなる、という本研究と逆パターンの結果が得られている。しかし、結果としては、3Gg→32Gg(本研究)、166Gg→59~71Gg(Stohlら)、と同じ方向に収束している。これらの観測値を用いた排出量推定結果のばらつきはまだ小さいとは言えないものの、ボトムアップ方式で作成された既存の統計推定量に比べれば格段に小さいと言える。今後、輸送モデルの改良が進み、実測値とモデルの整合性が向上すれば、不確実性をさらに縮めることが可能である。

表6に、2005年冬季のデータを用いたHFC-134aに関する逆計算結果を示す。HFC-134aに関しては、中国からの2005年の年間排出量が3(±1) Ggという結果が得られ、HCFC-22と同様にトレーサー比法の結果(年間排出量3.9(±2.4) Gg)とは良い一致を示したが、(5)節のラグランジアン粒子拡散モデルの計算結果(2005年; 9.8Gg/y)と比べると、HCFC-22の場合よりも差が拡大している。

表6. 2005年冬季の波照間観測値を用いたHFC-134aについての逆計算結果(12領域ごとの事前推定値、事後推定値とそれらの比および不確実性の減少度)。

	HFC-134a			
	a priori	a posteriori	post./pre.	unc.red.
1 .Hokkaido	1695	1684	0.9936	0
2 .East Japan	12246	12163	0.9932	0.1
3 .West Japan	8034	7062	0.8790	4.1
4 .Okinawa	115	114	0.9874	0.1
5 .Korea	1805	1706	0.9448	1.7
6 .Taiwan	97	97	0.9970	0
7 .Northeast China	557	557	0.9998	0
8 .North China	304	302	0.9937	0.1
9 .Mid China	1274	1266	0.9935	0.1
10 .South China	781	767	0.9821	0.5
11 .Northeast region	982	974	0.9924	0.3
12 .West region	1026	999	0.9729	0.4

(5) 国際共同研究による HFC-134a, HFC-152a と HCFC-22 のグローバル/リージョナル排出量の推定 (ノルウェー大気研究所、AGAGE、SOGE との共同研究)

2章(3)節で示した方法により、波照間を含む世界の9ステーションの高頻度モニタリングデータを基に、ラグランジュ粒子拡散モデルと逆計算を使って HFC-134a, HFC-152a と HCFC-22 のグローバル/リージョナル排出量の推定を行った。

表7に2005年、2006年の各年と2005年1月～2007年3月の全データを使った場合の北アメリ、ヨーロッパ、アジア、オーストラリアの各地域及びグローバルな排出量のa prioriとa posterioriの結果を示す。ここで、南アメリカとアフリカについては観測値による制限が不十分であるため除いている。HFC-134aの全排出量はa priori、a posteriori 共に2005年から2006年にかけて増加しているが、a posteriori排出量はヨーロッパとアジアで増えたが、北アメリカで減少した。HFC-152aについては、すべてのケースでa posterioriがa prioriを上回り、これまでの推定値が相当過小評価であったことが示された。また、2005年から2006年のグローバル排出量の増加はa posterioriがa prioriを上回った。HCFC-22については、a posterioriグローバル排出量がa prioriをやや下回ったが、特にアジアにおいて大きな差を示した。2005年から2006年にかけては20%の増加を示した。

表8～10に特定の国からの排出量について従来の推定値とa posteriori逆計算結果をまとめて示す。HFC-134a(表8)の中国からの排出量は2005年に9.8t、2006年に11.9tと求められている。これは、前述の汚染イベント解析による推定値(3.9t/y)および領域モデルによる推定値(3t/y)を大きく上回っている。なぜこのような違いが生じたかについては、波照間でみられる汚染イベントは特に上海付近の影響を受けるので、その代表性を含めて今後検討を進める必要がある。2005年と2006年の結果を比べると、中国における増加と日本における減少が顕著である。これはこれまでの知見と一致している。

表7. HFC-134a, HFC-152a, and HCFC-22 の領域別放出量 (kt/yr) (2005年、2006年、2005年1月～2007年3月の全データ)

化合物	北アメリカ		ヨーロッパ		アジア		オーストラリア		グローバル	
	prior	posterior	prior	posterior	prior	posterior	prior	posterior	prior	posterior
HFC-134a, all data	65	43	24	26	41	46	2	7	145	156
HFC-134a, 2005	61	41	23	24	38	42	2	5	136	130
HFC-134a, 2006	68	38	25	27	42	44	2	5	150	140
HFC-152a, all data	11.5	15.6	3.3	4.0	7.0	10.9	0.0	0.6	23.8	37.0
HFC-152a, 2005	11.2	12.3	3.2	3.5	6.8	9.6	0.0	0.4	23.0	28.9
HFC-152a, 2006	11.8	15.1	3.3	3.9	7.1	9.8	0.0	0.2	24.3	33.4
HCFC-22, all data	62	80	13	24	244	149	1	12	346	333
HCFC-22, 2005	60	53	12	24	234	133	1	9	332	251
HCFC-22, 2006	64	62	13	23	249	146	1	7	354	300

表 8. HFC-134a の放出量(kt/年). 2005 年の UNFCCC 推定値と 2005 年及び 2006 年における特定国に対する a posteriori 逆計算結果

Country	UNFCCC	2005	2006
USA	56.9	34.8	28.1
Canada	2.2	3.3	3.5
France	5.1	5.6	5.1
Germany	4.0	2.0	2.3
Ireland	0.2	0.3	0.3
Italy	1.8	2.4	3.9
Poland	1.7	0.9	1.4
Spain	1.6	2.1	2.1
United Kingdom	-	1.9	1.8
Russia	-	6.4	5.6
China	-	9.8	11.9
Japan	3.5	5.3	4.0
Australia	1.9	4.9	4.5

表 9. HFC-152a の放出量(t/年). 2005 年の UNFCCC 推定値と 2005 年及び 2006 年における特定国に対する a posteriori 逆計算結果

Country	UNFCCC	2005	2006
USA	-	10100	12509
Canada	918	1470	1592
France	314	626	479
Germany	781	434	459
Ireland	7	15	18
Italy	-	259	388
Poland	24	20	22
Spain	170	351	175
United Kingdom	-	88	76
Russia	-	1185	1123
China	-	3162	3655
Japan	1217	1532	1267
Australia	-	357	221

表 10. HCFC-22 の放出量(kt/年). 2005 年の UNFCCC 推定値と 2005 年及び 2006 年における特定国に対する a posteriori 逆計算結果

Country	UNEP/a priori	2005	2006
USA	44603	32864	31940
Canada	5300	7170	4922
France	873	4527	3397
Germany	879	601	768
Ireland	56	253	254
Italy	655	2821	2783
Poland	482	252	220
Spain	463	1884	1045
United Kingdom	725	1898	1813
Russia 7592	10	339	10159
China	166119	59759	70650
Japan	6966	10181	7785
Australia	1027	8925	7264

HFC-152aについては、AFEASデータがないため、Ashford et al. (2004)¹¹⁾の2005-2007年に対する推定値をa priori排出データとしている。UNFCCCの国別全排出量もわずかの国についてしか得られない。人口分布による排出量の分配はアメリカ合衆国を過小評価してしまい、逆計算の結果もゆがめてしまうため、合衆国の年間排出量を10kt/yとして全世界の排出量のおよそ40%とした。逆計算の結果は世界のHFC-152a排出量をa prioriよりも55%増やした。解析結果は非常に低いa prioriの方に引きずられるため、ここで得られる逆計算の結果は実際のグローバル排出量を低く見積もっている可能性がある。逆計算の結果は全ての大陸で排出量を増やした。アジアでは約50%増えて、中国からの排出量は2005年3.2 Gg/y、2006年3.7Gg/yであり、これは前述の汚染イベント解析結果 (4.6 Gg/y) と比較的良好に合う。

HCFC-22 の a priori 排出量としては、Ashford et al. (2004)¹¹⁾のグローバル年間排出量を使った。2006 年における HCFC の年間消費量に対する各国の排出量 (UNEP) を使い、HCFC 消費の多い 22 カ国を同定した (全体の 92%近くに寄与している)。逆計算の結果は a priori 全排出量に比べて少し減少した。a priori と a posteriori の排出量の間には大きな地域的差異がみられた。例えば、ヨーロッパの排出量は倍増し、アジアの排出量は約 40%減少し (その多くは中国における減少による)、オーストラリアの排出量は一桁増加した。ヨーロッパにおける増加の原因は報告される消費量と実際の放出量との時間差によるものと考えられる。この時間差はアジアにおける a posteriori HCFC-22 排出量が低くなったことも説明できる。オーストラリアにおける大きな増加は何らかの誤差の可能性もある。アジアでは、中国からの排出量逆計算が減少した一方、日本からの排出量は増加した。2005 年から 2006 年の変化でみると、逆計算の結果は中国で 18%増え、日本で 24%減少し、この 2 カ国における HCFC 消費動向と整合した。

以上、波照間とともにAGAGE、SOGEのネットワークを含む8つのステーションから得られたデータを解析して、HFC-134a、HFC-152a、HCFC-22の2005年、2006年の排出量を地域別に推定することができた。ステーションの配置は必ずしも理想的ではないので、今後解析を念頭においたネットワークの在り方を検討する必要がある。2006年秋から観測を始めて落石ステーション、2007年から韓国のGosanで始められたモニタリングはアジアの排出量解析をさらに向上させるものと期待される。

5. 本研究により得られた成果

アジアにおける最初のハロゲン系温室効果気体の高頻度モニタリング観測を続け、それらの詳細な濃度変動データを得ることができた。多くのHFC類、HCFC類とSF₆が経年増加を続け、本研究期間中（2005～2008年）にHFC-134aは約40%増え、HFC-152aとHFC-32はほぼ倍増したことなどを明らかにした。また、波照間におけるハロカーボン濃度の季節変動（冬>夏）は北半球低緯度～中緯度の濃度分布を反映しており、波照間の定点観測からある程度緯度分布に関する情報も得られることが分かった。短期間の汚染イベントを利用した周辺地域からの排出量解析では、これまで統計量などの全くないものを含めて測定対象全成分の排出量の試算を行った。たとえば、HCFC-22製造の副産物であるHFC-23の年間排出量はおよそ12Gg/yに上り、中国起源ハロカーボン類の中で温暖化に対する寄与は約40%に上ることなどが分かった。PFC-116の排出量は、中国：0.69 Gg/yr, 日本：0.23 Gg/yr, 台湾：0.19 Gg/yrと推定され、東アジアからの排出が世界全体の約2/3を占めている可能性が示された。また、オンライントレーサーモデルを組み込んだ輸送モデルと観測結果を基にHCFC-22およびHFC-134aの排出量推定をおこなった。波照間における2005年～2007年冬季におけるタグ付きシミュレーション結果を用いて、HCFC-22およびHFC-134aについてベイズ最小二乗法を用いて逆計算を行い、2005年～2007年の中国からのHCFC-22年間排出量は、32(±5) Gg、HFC-134a年間排出量が3(±1) Ggという結果を得た。逆問題法は、推定に用いる情報量を増やし、誤差を小さくするのに最も効果的であり、総排出量のほかに、領域ごとの排出量分布も導出することができる等のメリットを確認した。さらに、国際共同研究として、欧米豪の観測ネットワークと連携し、HCFC-22、HFC-134a、HFC-152aのグローバルな地域別排出量をモデル計算により推定した。計算結果はモデル手法の違いによってばらつきがあったが、今後アジアの観測点が増えることによって排出量の推定に改善が期待できる。

本研究は東アジア域におけるハロゲン系温室効果気体の濃度と排出の実態把握という本来の目的を十分達成し、また国際共同研究によってグローバルな問題解決にも寄与することができた。

なお、研究成果は主要な学術誌に2報が発表済み、3報が投稿中、1報を準備中である。

6. 引用文献

- 1) IPCC第4次評価報告書第1作業部会報告書
- 2) Derwent, R.G., P. G. Simmonds, B. R. Grealley, S. O' doherty, A. McCulloch, A. Manning, S. Reimann, D. Folini, M. K. Vollmer (2007), The phase-in and phase-out of European emissions of HCFC-141b and HCFC-142b under the Montreal Protocol: Evidence from observations at Mace Head, Ireland and Jungfrauoch, Switzerland from 1994 to 2004,

- Atmospheric Environment, 41, 757-767.
- 3) UNEP (2008), Ozonaction Newsletter, Special issue dedicated to HCFC Phase out: Convenient Opportunity to Safeguard the Ozone Layer and Climate., September, 2008, p. 8.
 - 4) 榎本孝輝, 横内陽子, 泉克幸, 稲垣敏治 (2005), PFC, HFCを含むハロカーボン分析システムの開発と大気観測への応用, 大気環境学会誌, 40, 1-8.
 - 5) 横内陽子 (2005), “東アジアにおけるハロカーボン排出実態解明のためのモニタリングシステム構築に関する研究”, 平成14~16年度環境省地球環境研究総合推進費終了研究成果報告書 (横内陽子代表著、環境省地球環境局研究調査室), 53pp.
 - 6) IUPAC, Summary of evaluated and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry, 2006. <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>
 - 7) Pollutant Release and Transfer Register,
 - 8) Gurney, K. R., Law, R. M., Denning, A. S., Rayner, P. J., Baker, D., Bousquet, P., Bruhwiler, L., Chen, Y. H., Ciais, P., Fan, S. M., Fung, I. Y., Gloor, M., Heimann, M., Higuchi, K., John, J., Kowalczyk, E., Maki, T., Maksyutov, S., Peylin, P., Prather, M., Pak, B. C., Sarmiento, J., Taguchi, S., Takahashi, T. and Yuen, C. W., 2003. TransCom 3 CO₂ inversion intercomparison: 1. Annual mean control results and sensitivity to transport and prior flux information, *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology* 55 (2), 555-579.
 - 9) Law, R. M., Rayner, P. J., Steele, L. P. and Enting, I. G., 2003. Data and modelling requirements for CO₂ inversions using high-frequency data, *Tellus B* 55 (2), 512-521.
 - 10) Stohl, A., Hittenberger, M., and Wotawa, G. (1998), Validation of the Lagrangian particle dispersion model FLEXPART against large scale tracer experiment data, *Atmos. Environ.*, 32, 4245- 4264.
 - 11) Ashford, P., Clodic, D., McCulloch, A., and Kuijpers, L. (2004), Emission profiles from the foam and refrigeration sectors comparison with atmospheric concentrations. Part 2: Results and discussion, *Intern. J. Refrigeration*, 27, 701- 716.
 - 12) Grealley, B. R., A. J. Manning, S. Reimann, A. McCulloch, J. Huang, B. L. Dunse, P. G. Simmonds, R. G. Prinn, P. J. Fraser, D. M. Cunnold, S. O' Doherty, L. W. Porter, K. Stemmler, M. K. Vollmer, C. R. Lunder, N. Schmidbauer, O. Hermansen, J. Arduini, P. K. Salameh, P. B. Krummel, R. H. J. Wang, D. Folini, R. F. Weiss, M. Maione, G. Nickless, F. Stordal, and R. G. Derwent (2007), Observations of 1,1-difluoroethane (HFC-152a) at AGAGE and SOGE monitoring stations in 1994 - 2004 and derived global and regional emission estimates, *J. Geophys. Res.*, 112, D06308, doi:10.1029/2006JD007527
 - 13) 田口彰一、鷲見栄一 (2005), 環境省地球環境研究総合推進費終了研究成果報告書 (平成14年度~平成16年度)、B-6 東アジアにおけるハロカーボン排出実態解明のためのモニタリングシステム構築に関する研究 (2) 化学輸送モデルを用いた東アジアにおけるハロカーボン排出量の推定に関する研究、p. 39-53.
 - 14) Palmer, P. I. et al. (2003), Eastern Asian emissions of anthropogenic halocarbons deduced from aircraft concentration data. *J. Geophys. Res.*, 108 (D24), 4753, doi:10.1029/2003JD003591.

- 15) Yokouchi, Y., T. Inagaki, K. Yazawa, T. Tamaru, T. Enomoto, and K. Izumi (2005), Estimates of ratios of anthropogenic halocarbon emissions from Japan based on aircraft monitoring over Sagami Bay, Japan, *J. Geophys. Res.*, 110, D06301, doi:10.1029/2004JD005320.
- 16) Streets, et al. : An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000. *J. Geophys. Res.*, 108(D21), 8809, doi:10.1029/2002JD003093 (2003).
- 17) Tsai, W. T., and Y. H. Chou (2008), Governmental policies on hydrochlorofluorocarbons (HCFCs) mitigation and its cleaner production measures - case study in Taiwan, *Journal of Cleaner Production*, 16, 646-654.

[研究成果の発表状況]

(1) 誌上発表 (学術誌)

- ① Y. Yokouchi, S. Taguchi, T. Saito, H. Tohjima, H. Tanimoto, and H. Mukai, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L21814 (2006)
 “High frequency measurements of HFCs at a remote site in East Asia and their implications for Chinese emissions”
- ② A. Stohl, P. Seibert, J. Arduini, S. Eckhardt, P. Fraser, B. R. Grealley, C. Lunder, M. Maione, J. M^uhle, S. O’ Doherty, R. G. Prinn, S. Reimann, T. Saito, N. Schmidbauer, P. G. Simmonds, M. K. Vollmer, R. F. Weiss, and Y. Yokouchi, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1597- 1620 (2009)
 “An analytical inversion method for determining regional and global emissions of greenhouse gases: Sensitivity studies and application to halocarbons”

(2) 口頭発表

- ① 白井知子、菅田誠治、横内陽子：第12回大気化学討論会、山形市 (2006)
 「東アジアにおけるハロカーボンの放出・輸送シミュレーション - 初期結果報告 -」
- ② 白井知子、菅田誠治、横内陽子：第17回大気化学シンポジウム、豊川市 (2007)
 「東アジアにおけるハロカーボンの放出・輸送シミュレーション - フォワード計算 -」
- ③ 横内陽子、斉藤拓也、向井人史、第17回大気化学シンポジウム、豊川市 (2007)
 「波照間島で観測される代替フロン類の季節変動および経年変化」
- ④ 白井知子、菅田誠治、横内陽子、大原利眞、Shamil Maksyutov：日本地球惑星科学連合2007年大会、幕張 (2007)
 「東アジアにおける代替フロン放出・輸送シミュレーション」
- ⑤ 白井知子、菅田誠治、横内陽子、Shamil Maksyutov：第13回大気化学討論会、名古屋 (2007)
 「波照間における観測値を利用した東アジアにおけるHCFC-22排出量推定」
- ⑥ Saito, T., Y. Yokouchi, and H. Mukai : AGU Fall meeting, San Francisco (2007)

“Continuous measurements of perfluorocarbons at remote monitoring stations in Japan”

⑦横内陽子、斉藤拓也、向井人史：2007年度日本海洋学会秋季大会、沖縄（2007）

「波照間島における海洋起源VOCの大気観測」

⑧白井知子、菅田誠治、横内陽子、Shamil Maksyutov：日本地球惑星科学連合2008年大会、千葉（2008）

「領域気象モデルと大気中濃度観測値を利用した東アジアにおける代替フロンの排出分布推定」

⑨Yokouchi Y., Saito T., Mukai H., IGAC 10th Int. Conf., Annecy (2008)

“In situ high frequency measurements of atmospheric halocarbons at Hateruma Island”

⑩Saito, T., Y. Yokouchi, S. Taguchi, H. MukaiVienna, EGU General Assembly (2009)

“Continuous measurements of perfluorocarbons at remote monitoring stations in Japan,”

(3) 出願特許

なし

(4) 受賞等

横内陽子、日本気象学会堀内賞（2006年度）受賞課題「大気中の自然起源揮発性有機化合物の動態解明に関する研究」

斉藤拓也、2008年度日本地球化学会奨励賞、受賞課題「大気および氷床コア試料の精密分析に基づく揮発性有機化合物の地球化学的研究」

(5) 一般への公表・報道等

- ・ 雑誌「かんきょう」に解説記事「東アジアにおけるハロカーボン排出実態解明のための観測研究」を掲載（2005）
- ・ 国立環境研究所公開シンポジウム2007においてポスター発表「ハロカーボン類のモニタリングー高頻度観測によって東アジアにおける排出量を推定するー」（2007）

(6) その他成果の普及、政策的な寄与・貢献について

- ・ WMOのScientific Assessment of Ozone Depletionの分担執筆
Clerbaux C., Cunnold D. M., Anderson J., Engel A., Fraser P. J., Mahieu E., Manning A., Miller J., Montzka S. A., Yokouchi Y. et al., Chapter 1. Long-Lived Compounds | Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006 (WMO Global Ozone Research & Monitoring Project-Report No. 50) (WMO ed., -, 572p.), 2007
- ・ 国立環境研究所のホームページ上のデータベースにHCFC-22, HFC-134a, HFC-152aのデータを公表した。
- ・ 今後、World Data Center for Greenhouse Gases (WDCGG)などを通して、さらに観測データの普及・利用に努める。