

課題名	C-051 アジア大陸からのエアロゾルとその前駆物質の輸送・変質プロセスの解明に関する研究		
課題代表者名	畠山史郎（東京農工大学大学院共生科学技術研究院、農学部環境資源科学科）		
研究期間	平成17-19年度	合計予算額	178,494千円（うち19年度 54,282千円） ※上記の合計予算額には、間接経費41,192千円を含む

研究体制

- (1) 地上観測・航空機観測による大気汚染物質・エアロゾルの広域分布と輸送プロセスの解明に関する研究（東京農工大学、独立行政法人国立環境研究所、〈研究協力機関〉中国環境科学研究院）
- (2) 沖縄におけるバイオマスエアロゾルのトレーサー（CO、VOC）の観測と輸送プロセスの解明（首都大学東京）
- (3) 福江・沖縄・小笠原におけるエアロゾルの変動の観測と放射強制力の推定（独立行政法人産業技術総合研究所）
- (4) 中国大規模発生源地域における大気汚染物質・エアロゾルの観測と解析（東京大学）
- (5) 南アジア～東南アジア～中国～日本における輸送と化学変化に関するモデル研究（豊橋技術科学大学）
- (6) バックグラウンド地域（北部ユーラシア）からの輸送と影響に関する研究（(財)日本環境衛生センター酸性雨研究センター）

研究概要

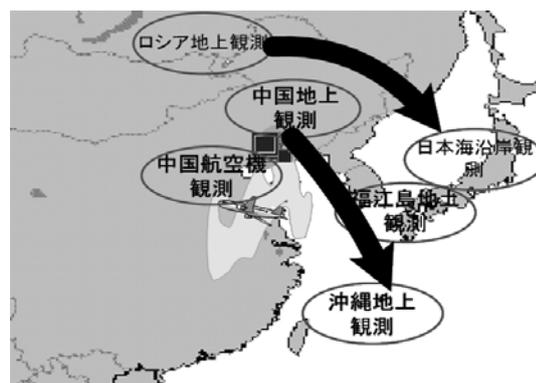
1. はじめに（研究背景等）

中国を筆頭とする開発途上国における急速な経済発展に伴う化石燃料使用量の急激な増加により、東アジア地域においてはNO_x放出の増加による対流圏オゾンの増加や、粒子状大気汚染物質の増加など広域の大気汚染を引き起こしている。中国の二酸化硫黄排出は2000年以降再び増加し始め、NO₂の増加も衛星観測より報じられている。東アジアにおける大規模な大気汚染物質の排出とその輸送による我が国や太平洋地域、さらには北半球スケールの影響は今後も慎重に監視し、解析して、対策に結びつけるために必要な科学的データの取得と、現状解析、将来予測に努めなければならない。東アジア地域の大気汚染についてはこれまで我が国の国内を中心に、本研究グループでも酸性雨の調査や航空機を用いた大気の観測などを進め、またEANETやLTPなどの行政と研究者が一体となった取り組みもすすめられてきたところである。これらの取り組みにより、中国における航空機観測も我々と中国の研究者との共同研究として、初めて行うことが可能となった。

一方、東アジア地域を包含する大規模な国際共同研究プロジェクトとして現在ABC（Atmospheric Brown Clouds - Asia）プロジェクトがUNEPの主導で進められている。このプロジェクトは当初、エアロゾルの温暖化に対する負の効果（寒冷化）が研究の中心であったが、現在ではむしろアジア大陸スケールの広域大気汚染が主要な研究ターゲットとなり、エアロゾルを中心とした様々な大気汚染物質のアジア域での発生・輸送・変質のプロセスを明らかにするための研究が進められている。またIGBP傘下のIGAC（International Global Atmospheric Chemistry）では、アジア域のタスクとしてメガシティ研究が進められている。これも単なる都市のローカルな大気汚染ではなく大規模発生源地域からの輸送と広域分布の影響が研究の眼目となっている。本研究はこれらのいずれのプロジェクトとも密接に連携して進めた。

2. 研究目的

本研究は、東アジアにおける大気汚染物質の大規模な発生源である中国、および風下に位置し受容地域である沖縄と、その輸送途上にある福江島を主要な研究対象地域（右図）とし、輸送プロセスとその間の化学変化を明らかにすることを目的として進められた。このために中国本土における航空機観測・地上観測と沖縄、福江、および小笠原における地上観測を行い、アジア大陸からの輸送に伴うエアロゾルの生成・除去



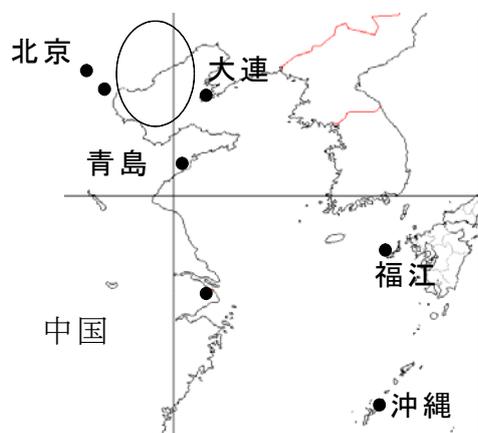
過程を包括的かつ定量的に解析した。また、大陸からの輸送経路上にあるこれら各点での観測データをモデルに取り入れ、ラグランジュ的なモデルの検証を行うことを目的とした。これにバックグラウンドとして加わるヨーロッパおよび南・東南アジアの影響も加味した研究を行って、ユーラシア東部全体での広域大気汚染現象の把握に取り組んだ。研究期間中、特に平成18年度には、3年間のプロジェクトの中でも中国本土における航空機観測を含め、福江や沖縄での大規模観測を同期して行い、流れに沿った解析に資するデータを取得することができた。

3. 研究の方法と結果

本研究課題を構成する6つのサブ課題は(I)中国～東シナ海～沖縄の輸送経路に沿った観測(II)シベリア～日本海～本州日本海沿岸の輸送経路に沿った観測(III)モデルによる北部ユーラシア、中国、南アジア～東南アジア由来のエアロゾル等の輸送の解析の3つのターゲットを研究対象としており、いずれのサブ課題においてもこれらを念頭に置いて、研究を進めた。特に(I)については、平成18年4月に中国での航空機観測や地上観測を行い、これと同期して福江、沖縄、小笠原での地上観測を中心とする集中観測を実施した。

(1) 地上観測・航空機観測による大気汚染物質・エアロゾルの広域分布と輸送プロセスの解明に関する研究

本サブテーマでは、(i)中国～東シナ海～沖縄の輸送経路に沿った中国航空機観測、福江・沖縄での地上観測、(ii)シベリア～日本海～本州日本海沿岸の輸送経路に沿った新潟県巻における地上観測、(iii)これらを解析するためのモデルの整備と活用、の3つの研究を進めた。



(i)中国における航空機観測に用いる飛行機は中国製のYUN-12型飛行機とした。

航空機に搭載された主な大気・気象の測定機器は、O₃計、NO_x計、SO₂計、CO計、PM10およびPM2.5サンプラー、外気温度・湿度計、観測データ記録装置、GPS航跡記録装置、DC-AC変換器、である。観測は北京・天津周辺(左図の楕円内)の領域で、合計8フライト行われた。高濃度の汚染ガスと黄砂の影響を強く受けた気塊を捕らえた。

2005年11月には沖縄辺戸で初めて汚染気塊と黄砂をほぼ同時に観測した。はじめはサルフェートや有機物などが卓越していたが、サルフェートなどが

減少した後でも粒子重量濃度は高く、人為起源汚染は黄砂より少し速く観測域に到達していた。これは、長崎や福江島での観測と同じ現象を捉えたと考えられる。エアロゾル質量分析計による観測では、辺戸ではサルフェートが多く、福江では有機物が多く、東シナ海の南部と北部で組成は大きく異なることがわかった。辺戸のようなサルフェートが卓越するリモートな地域ではAMSの捕集効率が1であることをはじめて示した。組成の差は気塊の履歴および輸送中の化学反応に依存する。気塊中の化学変化をラグランジュ的観測により検討した。AMSを用いた同期観測によって初めて気塊がラグランジュ的に2地点間を移流する間に、SO₄が増加しSO₂が減少することを定量的に示した。ナイトレートに関しては、輸送時間が長くなるに従って粗大粒子側に存在する割合が高いことを観測から明らかにした。

エアロゾルに含まれる多環芳香族炭化水素(PAH)のガスクロマトグラフ-質量分析法による分析では、2005～2007年の間に沖縄辺戸岬において14種のPAHを測定した。PAHの合計濃度は、0.01～23.5(平均1.85) ng m⁻³だった。平均値は以前の中国諸都市の観測結果(～117 ng m⁻³)に比べて低かったが、太平洋の父島の観測結果(0.11 ng m⁻³)よりも高かった。大陸からの輸送が頻繁である冬～春季におけるベンゾ[a]ピレン/ベンゾ[e]ピレンの比は平均0.48だった。値は東アジア諸都市で測定された結果(～0.85)に比べて低く、辺戸岬で観測されたPAH類の光酸化が進行していることが示された。これらの結果は、辺戸岬で観測されたPAH類が大陸から輸送された汚染物質の影響を受けていることを示していた。

2波長偏光ライダーによる長期連続観測から、日本における越境大気汚染粒子の環境に対する影響要素を抽出した。まず、大気汚染モデル等でも重要なパラメータである境界層高さについて、その季節変動を観測データの統計解析から求めた。その結果、夏季に境界層高度が最も低いという結果が得られた。これは下層が湿潤な夏季には持ち上げ凝結高度が低いために雲が低空に出来やすく、鉛直混合によってエアロゾルが上空まで運ばれにくいことを示している。

また顕著な大気汚染現象期間について、エアロゾルの時空間構造分析や光学特性の解析を行った。光化学オキシダントが西日本に到達した2007年5月のケースでは、人為汚染粒子とともに黄砂が飛来していたことを示し、窒素酸化物の不均一反応に黄砂が寄与していた可能性を示唆した。またユーラシア大陸森林火災が日本に到達した2007年6月のケースでは高高度(12.5-15km)に非球形・小粒子の炭素系エアロゾルが多く存在し、その光学的厚さは可視光で0.67と大気の放射収支に大きな影響を与える大きさであることを示した。

(ii) 日単位で粒子状およびガス状大気汚染物質を捕集して、化学分析により SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ (粒子状成分)、 SO_2 、 HNO_3 、 NH_3 (ガス状成分) の濃度変動を明らかにした。 SO_2 に関しては大きな季節変動はみられなかった。 SO_2 を除いた非海塩成分では、夏期の濃度が高く、冬期に低濃度となる傾向がみられた。非海塩成分については、例年にない多雪のために12月に月平均値が低くなった。7月も、集中豪雨により降水量が多く、低濃度となる結果が得られた。 NH_4^+ は、 nss-SO_4^{2-} と同様の挙動を示し、各月の月間最高値は全て同じ日だったことから、 nss-SO_4^{2-} と共に移流してきていることが示唆された。 nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ と SO_2 は、中国大陸・朝鮮半島地域(エリア3)を通過した気団が移流してきた場合の濃度が最も高かった。 HNO_3 、 NH_3 については、日本周辺(エリア1)からの気団が流入した場合が最も高濃度であった。これは、ガスは滞留時間が短いため近傍の発生源の影響が大きく、また、輸送過程で光化学反応などにより粒子化されるため、長距離輸送の影響は粒子で顕著であるためと考えられた。

(iii) さらに、地域気象モデルRAMS(Regional Atmospheric Modeling System)と結合した化学物質輸送モデルCMAQ(Community Multiscale Air Quality)を用い、①観測キャンペーンACE-Asiaにおける元素状炭素(EC)粒子の発源地域別寄与、②冬季に九州地域で観測された高濃度エピソードに対する中国メガシティの影響、③日本周辺域の酸性沈着に対する越境汚染の寄与、を評価することを目的とした3種類のソース・リセプター解析を実施した。

- 1) 2001年3-4月の東アジアにおけるECの動態を定量的に解析し、ソースリセプターマトリックスを作成した。その結果、①シミュレーションモデルRAMS/CMAQによって、日本周辺の地上及び海上で測定された2001年3-4月における実測濃度の基本的な特徴を再現できること、②3-4月の平均地上濃度は中国南西部で最も高く、中国沿岸部や朝鮮半島、日本でも高濃度となること、③日本における地上濃度に占める国内寄与は46%、中国寄与は37%であり中国の影響が大きいこと、などが明らかとなった。また、ACE-Asia観測キャンペーンにおいて海洋上で観測されたEC濃度の発源地域別寄与率を定量的に把握した。
- 2) 1999年2月に九州地域で観測された高濃度エピソードを対象に、 SO_x と NO_y の北京と上海からの寄与を解析した。CMAQは、九州地域の地上や東シナ海の上空で観測された SO_x 濃度と全硝酸塩濃度(= $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$)の変動の特徴を再現する。解析結果によると、最も高濃度となった7~11日には、大陸起源の高濃度汚染気塊が東シナ海上の移動性高気圧周りの気流によって輸送されている。この期間は上海起源の寄与が大きく、長崎県福江島では、上海起源の寄与率は最大で SO_x と NO_y ともに67%に達し、その平均濃度は前後の期間に比べて約7倍も高い。また、福江島における北京起源と上海起源の寄与は、交互に1~4日間にわたって大きくなる特徴があり、東アジアスケールの気圧配置の変化に大きく影響される。北京起源と上海起源を合わせた寄与率は、西日本地域で SO_x 18%、 NO_y 12%に達し、北京と上海からの排出物質は西日本の大気質に大きな影響を与えている。
- 3) RAMSとCMAQを用いた二重ネスト計算(水平分解能：東アジア域80km、日本周辺域20km)により、日本列島における酸性沈着量分布を精緻にシミュレートし、アジア大陸からの越境汚染の寄与率を評価した。1月には北西季節風が卓越するためにアジアから日本海側への越境汚染の寄与が大きく、6月には南西風による東京湾周辺域の発生源から内陸への輸送が示唆された。また、アジアからの影響を解析した結果、1月と6月における日本列島への沈着量を定量的に解析すると、越境汚染の寄与率は1月には硫黄酸化物、窒素酸化物、アンモニウムがそれぞれ70%、64%、58%で、6月には硫黄酸化物、窒素酸化物、アンモニウムがそれぞれ57%、44%、44%と従来の推定よりかなり大きい。

(2) 沖縄におけるバイオマスエアロゾルのトレーサー(CO、VOC)の観測と輸送プロセスの解明

沖縄の辺戸岬大気・エアロゾル観測ステーションにおいて行われてきた一酸化炭素およびオゾンの連続観測データ(2002年から2004年)について飛来する空気塊のオリジン別に濃度解析を行った。空気塊のオリジンについては中国本土(C)、朝鮮半島(K)、日本由来(J)および海洋性(O)と区分した。Cカテゴリーの空気は冬季は49%と大きな値を示し春季と秋季は20%程度であり、夏季は2%であった。Kカテゴリーは冬季14%、春季および秋季は10%で夏季はやはり2%であった。一方Jカテゴリーは冬から春にかけて20%程度であるが秋季は33%と大きくなり、夏季は5%であった。Oカテゴリーは夏季に53%あり、その他の季節では10-20%であった。オゾンおよび一酸化炭素濃度はCとKで大きな差異はなく、Jより統合的に大きな値であった。Jが小さい値となるのは排出強度を反映したものではなく海洋性空気による希釈効果が大きいことが分かった。集中観測によるVOC濃度の解析を行

った。飽和炭化水素濃度の序列はエタンをはじめ分子量に逆相関し、OHラジカルとの反応速度と各VOCの濃度の両対数は良い直線に乗ることからこれらのVOCの大気濃度を規定しているものはOHラジカルによる消失過程であることが明らかとなった。トルエン、エチレンおよびプロピレンはこの直線からはずれて局所的な発生源の存在が示唆された。ブタンの異性体比は0.7程度であり地域差は見られなかったもののペンタンでは中国、韓国由来の場合2.7-3程度と大きな値を示したが、日本由来の場合は1.8程度であり大きく下回った。これは使用されているガソリンの組成比で合理的に説明できることが分かった。VCOの連続観測結果から、飽和炭化水素の濃度変動はOHラジカルの季節変動パターンと空気塊の大陸性と海洋性の入れ替わりの効果により説明できることが明らかとなった。工業活動の指標となる C_2Cl_4 は一酸化炭素濃度と強い相関を示し、その指標としての妥当性が検証された。

(3) 福江・沖縄・小笠原におけるエアロゾルの変動の観測と放射強制力の推定

アジア大陸からの汚染物質の輸送・変質およびその気候影響を評価するため、中国本土を含む広域観測の一部として、配置測点のなかで輸送経路の最も東端(風下)に位置する小笠原父島におけるエアロゾルの地上観測を実施した。父島の高度240 m地点で従来から観測が行われている散乱係数 σ_{sp} 、エアロゾル吸収係数 σ_{ap} といった光学的特性に加えて、本研究資金により硫酸塩の高時間分解観測のための連続測定装置(Sulfate Particulate Analyzer, SPA)を導入した。2007年春季の集中観測では、SPAの出力値をPM2.5インパクター付きサンプラーによる48時間フィルターサンプルの分析結果と比較することにより値付けした。2007年春季の集中観測(3~4月)では、 SO_4 の輸送イベントが高い頻度で測定された。

そのうち、4月9~12日の輸送イベントは、黒色炭素粒子に対して SO_4 濃度割合が高く、高気圧辺縁を廻ることで海上に長く滞留したため SO_2 酸化が進行したagedな気塊であると考えられる。一方、4月16~17日の高濃度イベントは、寒冷前線の通過による大陸からの速い輸送によるものであり、辺戸では黒色炭素粒子に対する SO_4 濃度割合が7程度と低く、安定した割合を保ち、発源地域での特徴を反映した状態での気塊が捉えられたと考えられる。この気塊が翌日には父島付近に到達するが、寒冷前線通過直後の黒色炭素粒子に対する SO_4 濃度割合は17程度と辺戸の2倍に増えており、 SO_2 からの酸化による生成が検出された。アジア大陸からのoutflowに含まれる黒色炭素粒子と SO_4 の実時間の濃度変動がラグランジュ的な流跡線に沿った2地点で観測されたのは今回が初めてである。

また、沖縄辺戸岬においては、国立環境研究所のエアロゾル質量分析計の運転に並行して低圧型インパクターにより主要エアロゾル成分の粒径分布を測定した。これにより、従来報告されている硫酸塩の粒径分布よりモード径の大きな分布が継続的に観測された。これはdroplet modeと呼ばれる雲過程を経た粒子に特有の粒径分布と類似しており、アジア・太平洋岸地域の硫酸塩エアロゾルの特徴である可能性がある。

(4) 中国大規模発源地域における大気汚染物質・エアロゾルの観測と解析

これまでに推定されたアジア大陸上での一次エアロゾルの発生量分布の不確定性は大きい。ここでは、アジアにおけるエアロゾルの主要部分を占めると考えられる炭素性エアロゾル、すなわち元素炭素(Elemental Carbon; EC; ブラックカーボンとも呼ばれる)および有機炭素(Organic Carbon; OC)の濃度を、燃焼過程で同時に放出される気体である一酸化炭素(CO)、二酸化炭素(CO_2)と同時に測定し、それらの成分の濃度レベルとその変動、放出比を明らかにする。このことにより、EC、OCの発生源での放出量をより高精度で推定することが可能となり、アジアにおけるエアロゾル分布の実態をより正確に把握できる。本研究では、まずアジアの代表的なメガシティである北京市内において長期にEC、OC、CO、 CO_2 を高精度で連続観測を行うための観測システムを開発・製作した。これを、2005年10-11月に北京大学構内に設置し、2005年11月-2006年1月、2006年3-5月、8-9月、10月、2007年3月と、これらの測定器による集中観測を各季節で実施した。2005年11月から2006年10月の間のEC、CO、 CO_2 の中央値は $5.9 \mu g C m^{-3}$ 、1120 ppbv、438 ppmvであることを明らかにした。EC濃度およびEC- CO_2 、EC-CO相関の傾きの中央値が季節によらず安定していること、各季節とも夜間に最大となることが明らかになった。これらのことより、EC発生源の大きな季節変化はないこと、夜間はディーゼル車からの排気などの付加的なECの排出があると推定される。またEC、CO、EC-CO相関の週末の減少はなく、週を通しての安定した放出があることが示された。冬季COは最大になることも見出した。冬季の暖房が重要な発生源であることが示唆された。しかしECの対応する変動はなく、暖房に伴うECの発生は重要でないことが示唆される。観測された相関関係の傾き $\Delta CO / \Delta CO_2$ 、 $\Delta EC / \Delta CO$ と排出量の統計値から求めた CO / CO_2 、 EC / CO_2 、 EC / CO 放出比の比較からこれまでのEC、COの発生量の統計値の信頼性を推定した。CO、ECのこの領域での統計値は2倍程度過大評価している可能性がある。

(5) 南アジア~東南アジア~中国~日本における輸送と化学変化に関するモデル研究

全球エアロゾルモデルの開発、計算と実測値の1ヶ月にわたる広範な比較によりモデルの開発と精度の向上を行った。これを用いて、諸都市のバックグラウンド濃度を形成する長距離寄与分の推定を行った。粒子状物質の総質量濃度だけでなく、その組成についても表示し、中国北部諸都市に対する土壌粒子の影響の相対的な割合、南部内陸都市でのバイオマス燃焼等を起源とする粒子の寄与、日本の都市でのエアロゾル組成の特徴をモデルは概ね再現した。また、初めてインドネシアのメガシティ・ジャカルタの大気汚染に関する輸送・反応の実態を明らかにした。

(6) バックグラウンド地域（北部ユーラシア）からの輸送と影響に関する研究

「東シベリア及び沿海州地域の大気環境に関する研究」では、欧州からアジア地域への長距離越境大気汚染の評価の上で極めて重要な地域と考えられる東シベリア及び沿海州地域の大気環境を把握するため、平成17年から東シベリア地域のモンディ（MO）、リストビアンカ（LI）及びイルクーツク（IR）の3地点、並びに沿海州地域のプリモールスカヤ（PR）1地点の計4地点において、降水並びに大気中のガス状及び粒子状物質中の成分濃度を通年観測すると共に、降水中の鉛濃度及び鉛同位体比も併せて測定した。

ユーラシア大陸内陸部に位置する当該地域における2005年から2007年までの年間降水量は269mm（LI、2006年）から989mm（PR、2007年）、pHの年平均値は4.62（LI、2006年）から5.53（MO、2007年）の範囲にあり、酸性雨の目安とされる5.6よりも低く、この地域においても降水は酸性化していることがわかった。酸としては硫酸が、中和物質としては塩基性カルシウム粒子とアンモニアガスがそれぞれ降水の酸性度に直接関係していると考えられた。主要イオン成分の積算沈着量は、全ての地点で概ね降水量の変動に依存し、夏季に多く冬季に少なかった。SO₂濃度はIRで高く、HNO₃ガス及びNH₃ガスは年ごとに濃度が変動していた。しかし、MOにおいてはいずれのガス濃度とも他地点より低く、清浄な地点であることがわかった。ガス・粒子状成分の中でもSO₂はいずれの地点とも冬期間に濃度が高くなる傾向が認められた。また、粒子状物質の成分濃度からみてもMOは非常に清浄な地点であることが確認できた。また、酸性成分では降水及び粒子状物質中でのイオン成分の存在比に大きな違いはないことが分かった。降水中の鉛濃度は2005年よりも低い濃度であったものの同位体比の分析を実施し、日本における観測結果を支持する結果が得られた。

「広域輸送モデルの相互比較と北部ユーラシアにおける大気汚染物質輸送のモデルシミュレーションに関する研究」では、東アジア各国と欧米の研究者によって開発された8つの長距離輸送モデル間での精度比較を行った。また、平成20年2月にオーストリアの国際応用システム分析研究所（IIASA）でワークショップを開催し、各々の研究についての進捗状況を報告するとともに、東アジア地域における発生源寄与率など、今後の検討課題についての提案がなされた。

4. 考察

(I) 中国の首都である北京の周辺で初めて大気汚染物質・エアロゾルの航空機観測が行われた。観測が行われた4月は黄砂の時期であるが、航空機観測においては常に黄砂の影響を受けたと思われる結果が得られ、正イオン成分としてカルシウムが高い濃度で測定された。これは福江島のライダー観測で、目視できるほどの黄砂が来ていなくても常に黄砂の影響下にあったと見られる結果を得たのと同じである。一方、大連と青島における地上観測では、大連では黄砂の影響を強く受けた日があったのに対して、青島では同じ日に、エアロゾルの濃度は高いが黄砂は来ていないと言う状況が見られた。気塊の移動が大連と青島では異なっており、青島には南西方向からの気塊が人為的なエアロゾルを輸送してきたものと考えられる。

一方、北京での元素状炭素エアロゾル（EC）およびトレーサー気体であるCO、CO₂の季節・日・週の変動を初めて長期に測定した。2005年11月から2006年10月の間のEC、CO、CO₂の中央値は5.9 μgC m⁻³、1120 ppbv、438 ppmvであった。EC濃度およびEC、CO₂、EC-CO関連の傾きの中央値が季節によらず安定していること、各季節とも夜間に最大となることが明らかになった。これらのことより、EC発生源の大きな季節変化はないこと、夜間はディーゼル車からの排気などの付加的なECの排出があると推定される。またEC、CO、EC-CO関連の週末の減少はなく、週を通しての安定した放出があることが示された。冬季COは最大になることも見出した。冬季の暖房が重要な発生源であることが示唆された。しかしECの対応する変動はなく、暖房に伴うECの発生は重要でないことが示唆される。観測されたΔCO/ΔCO₂、ΔEC/ΔCOと排出量の統計値から求めたCO/CO₂、EC/CO₂、EC/CO放出比の比較からこれまでのEC、COの発生量の統計値の信頼性を推定した。CO、ECのこの領域での統計値は2倍程度過大評価している可能性がある。

気塊輸送の風上と風下に当たる中国北京と沖縄辺戸岬で測定されたEC、OC、COのデータを用いて気流に沿った変化を解析した。EC、OCの絶対濃度は北京でそれぞれ10～30 μgC m⁻³、5～15 μgC m⁻³なのに対して、沖縄ではそれぞれ0.5～1.5 μgC m⁻³、0.1～0.5 μgC m⁻³程度と、北京の方がいずれも一桁高い。しかしOC/EC比は辺戸の方が大きく、輸送途上におけるVOCの反応による有機エアロ

ゾルの生成や、ECの長距離輸送の間の早い減衰を示唆している。

イオン成分についても風下及び風上のデータから、ラグランジュ的な解析を行った。大気汚染物質が長距離に輸送された場合、エアロゾルの組成の差は気塊の履歴および輸送中の化学反応に依存する。気塊中の汚染物質の化学変化をラグランジュ的観測によって検討することにより、福江を経由して辺戸に到達する気塊では、サルフェートは増加し SO_2 は減少する傾向が明らかとなった。また、ナイトレートは、大規模発生源である中国本土で測定した場合には大部分が微細粒子に含まれているのに対して、輸送時間が長くなるに従って粗大粒子側に存在する割合が高いことが明らかになった。ナイトレートの主要成分である硝酸アンモニウムが輸送中に熱分解し、発生した硝酸ガスが大粒子表面に吸着されることが原因と考えられる。

(II) 受容地域である日本海沿岸では、 SO_2 を除いた非海塩成分では、夏期の濃度が高く、冬期に低濃度となる傾向がみられた。 SO_2 に関しては大きな季節変動はみられなかった。 nss-SO_4^{2-} と SO_2 は、中国大陸・朝鮮半島地域を通過した気団が移流してきた場合の濃度が最も高かった。 NO_3^- 、 NH_4^+ も nss-SO_4^{2-} と同様だが、 HNO_3 、 NH_3 については、日本周辺からの気団が流入した場合が最も高濃度であった。これは、ガスは滞留時間が短いため近傍の発生源の影響が大きく、また、輸送過程で光化学反応などにより粒子化されるため、長距離輸送の影響は粒子で顕著であるためと考えられた。

他方、ロシアにおいて、越境大気汚染を評価するために、ユーラシア大陸北部のローカルな汚染が少ない地点で予定した観測を実施し、湿性沈着及びガス状・粒子状物質濃度の年平均値及び季節変動を明らかにすることができた。それらの観測データを検証用に用いた8つのモデルにより比較研究し、解析結果の取りまとめが進められた。また、平成20年2月に開催されたワークショップにおいては、今後の課題として東アジア地域における発生源寄与率やアジア・ヨーロッパ・北米などの地域間寄与率などについての提案がなされた。越境大気汚染に関する国際的共通認識を形成するためには、計算結果の差の原因究明を通じてモデル開発における知見を共有・整理することが重要であると考えられた。

(III) 地域気象モデルRAMS(Regional Atmospheric Modeling System)と結合した化学物質輸送モデルCMAQ(Community Multiscale Air Quality)を用い、二重ネスト計算(水平分解能:東アジア域80km、日本周辺域20km)によってアジアからの影響を解析した結果、1月と6月における日本列島への沈着量を定量的に解析すると、越境汚染の寄与率は1月には硫黄酸化物、窒素酸化物、アンモニウムがそれぞれ70%、64%、58%で、6月には硫黄酸化物、窒素酸化物、アンモニウムがそれぞれ57%、44%、44%と従来の推定よりかなり大きいことが明らかとなった。中国からは NO_x 放出量の増加による日本周辺でのオゾンの増加(光化学スモッグ)が報告されているが、酸性雨を含むエアロゾルによる汚染の増加も深刻さを増すものと考えられ、今後越境汚染によるエアロゾルの生態系や人間の健康に対する影響も検討していかなければならない問題である。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

これまであまり観測データを得ることのできなかつた中国の北京周辺において航空機観測および地上観測による大気汚染物質・エアロゾルの測定データを得ることができ、さらにこれと同期して風下地域にあたる東シナ海上の福江と沖縄さらに小笠原で観測を行うことができ、気流に沿った汚染物質の移流とそれに伴う化学変化を追跡することが可能となった。輸送の途上での化学変化による汚染物質の変質の状況が明らかとなり、また日本への汚染物質の影響が深刻さを増す可能性が高いことが明らかとなった。

(2) 地球環境政策への貢献

モデルからは、日本に飛来する大気汚染物質等の大陸の寄与が従来よりも大きいのではないかと見積もられ、気流に沿った観測データを用いたラグランジュ的な解析を行うことにより、移流に伴う化学変化のプロセスを把握することができた。これにより、発源地域と受容地域の関係がより明確になった。アジア地域発の広域大気汚染の現状がよりはっきりと捉えられたので、今後生態系や健康への影響を詳しく調べて、効果的な対策に結びつけていくことが必要である。

6. 研究者略歴

課題代表者：畠山史郎

1951年生まれ、東京大学理学部卒業、理学博士、現在、東京農工大学大学院共生科学技術研究院教授

主要参画研究者

(1) : 畠山史郎 (同上)

(2) : 梶井克純

1958年生まれ、東京工業大学理学部卒業、現在、首都大学東京大学院都市環境科学研究科教授

(3) : 兼保直樹

1963年生まれ、北海道大学工学部卒業、工学博士、現在、産業技術総合研究所地球環境評価研究グループ主任研究員

(4) : 近藤豊

1949年生まれ、東京大学理学部卒業、理学博士、現在、東京大学先端科学技術研究センター教授

(5) : 北田敏廣

1948年生まれ、京都大学工学部卒業、京都大学工学部助手、現在、豊橋技術科学大学工学部教授

(6) : 家合浩明

1960年生まれ、新潟大学大学院自然科学研究科修了、理学博士、現在、財団法人日本環境衛生センター酸性雨研究センター大気圏研究部長

7. 成果発表状況 (本研究課題に係る論文発表状況。)

(1) 査読付き論文

- 1) 高見昭憲、日暮明子、三好猛雄、下野彰夫、畠山史郎：エアロゾル研究，**20**，352-354 (2005) “東シナ海日本側の北部と南部におけるエアロゾル化学組成の差異”
- 2) 井上雅路，大原利眞，片山学，村野健太郎：エアロゾル研究，**20**，333-344 (2005) “数値シミュレーションモデルRAMS/HYPACTによる東アジアにおける硫黄化合物の年間ソース・リセプター解析”
- 3) Takegawa, N., Kondo, Y., Komazaki, Y., Miyazaki, Y., Miyakawa, T., Jimenez, J. L., Jayne, J. T., Worsnop, D. R., Allan, J., and Weber, R. J.,: *Aerosol Sci. Technol.*, **39**, 760-770 (2005) “Characterization of an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer (AMS): Long term stability and intercomparison with other aerosol instruments”
- 4) Kondo, Y., Komazaki, Y., Miyazaki, Y., Moteki, N., Takegawa, N., Nogami, M., Deguchi, S., Fukuda, M., Miyakawa, T., Morino, Y., Kodama, D., and Koike M.,: *J. Geophys. Res.*, **111**, D12205, doi:10.1029/2005JD006257 (2006) “Temporal variations of elemental carbon in Tokyo”
- 5) Morino, Y., Kondo, Y., Takegawa, N., Miyazaki, Y., Kita, K., Komazaki, Y., Fukuda, M., Miyakawa, T., Moteki, N., and Worsnop, D. R.,: *J. Geophys. Res.*, **111**, D15215, doi:10.1029/2005JD006887 (2006) “Partitioning of HNO₃ and particulate nitrate over Tokyo: Effect of vertical mixing”
- 6) Takegawa, N., Miyakawa, T., Kondo, Y., Jimenez, J. L., Worsnop, D. R., and Fukuda, M. : *J. Geophys. Res.*, **111**, D11206, doi:10.1029/2005JD006515 (2006) “Seasonal and diurnal variations of submicron organic aerosols in Tokyo observed using the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer (AMS)”
- 7) 畠山史郎，高見昭憲，三好猛雄、王璋，エアロゾル研究，**21**，147-152 (2006) “中国から東シナ海を経て沖縄まで輸送されるエアロゾル中の化学成分の変化”
- 8) 高見昭憲、今井孝典、清水厚、松井一郎、杉本伸夫、畠山史郎、エアロゾル研究，**21**，341-347 (2006) “沖縄辺戸で観測された人為起源エアロゾルと黄砂の輸送”。
- 9) Aikawa, M., Hiraki, T., Tamaki, M., Kasahara, M., Kondo, A., Uno, I., Mukai, H., Shimizu, A. and Murano, K., *Environ. Monitoring Assessment*, **122**, 61-79 (2006) “Field Survey of Trans-Boundary Air Pollution with High Time Resolution at Coastal Sites on The Sea of Japan during Winter in Japan“.
- 10) Miyazaki, Y., Y. Kondo, N. Takegawa, Y. Komazaki, M. Fukuda, K. Kawamura, M. Mochida, K. Okuzawa, and R. J. Weber, *J. Geophys. Res.*, **111**, D23206, doi:10.1029/2006JD007125, (2006) “Time-resolved measurements of water-soluble organic carbon in Tokyo”.
- 11) Kondo, Y., Y. Miyazaki, N. Takegawa, T. Miyakawa, R. J. Weber, J. L. Jimenez, Q. Zhang, and D. R. Worsnop, *J. Geophys. Res.*, **112**, D01203, doi:10.1029/2006JD007056 (2007), “.Oxygenated and water-soluble organic aerosols in Tokyo”
- 12) Moteki, N. and Y. Kondo, *Aerosol Sci. Technol.*, **41**, 398-417(2007) “Effects of mixing state on black

- carbon measurements by Laser-Induced Incandescence”
- 13) Kuwata, M., Y. Kondo, M. Mochida, N. Takegawa, and K. Kawamura, *J. Geophys. Res.*, **112**, D11207, doi:10.1029/2006JD007758 (2007) “Dependence of CCN activity of less volatile particles on the amount of coating observed in Tokyo”
 - 14) 近藤豊、竹川暢之、小池真、宮崎雄三、駒崎雄一、エアロゾル研究、**21**, 287-296 (2006) “都市域における炭素性エアロゾル生成過程”
 - 15) A. Sofyan, T. Kitada, and G. Kurata, *J. Global Environ. Eng.*, **12**, 63-85 (2007) “Difference of sea breeze in Jakarta between dry and wet seasons: Implication in NO₂ and SO₂ distributions in Jakarta”.
 - 16) T. Kitada, Y. Shirakawa, K. Wagatani, G. Kurata, and K. Yamamoto, *Developments Environ. Sci.*, **6**, 146-158(2007) “Predicted aerosol concentrations over East Asia and evaluation of relative contribution of various sources with global chemical transport model”
 - 17) Jeeranut Suthawaree, 加藤俊吾, 高見昭憲, 畠山史郎, 嘉手納恒, 渡具知美希子, 友寄喜貴, 与儀和夫, Daniel Jaffe, Phil Swartzendruber, Eric Prestbo, 梶井克純 : 大気環境学会誌, Vol.42, No.6, 350-361 (2007) “2004 年春季の沖縄辺戸岬集中観測におけるアジアからの汚染大気長距離輸送の大気微量成分への影響”
 - 18) Wang G., Kawamura K., Hatakeyama, S., Takami, A., Wang, W., *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 3115-3120 (2007) “Aircraft Measurement of Organic Aerosols over China”
 - 19) Takami, A., Miyoshi, T., Shimono, A., Kaneyasu, N., Kato, S., Kajii, Y., Hatakeyama, S., : *J. Geophys. Res.* **112** D22S31, doi:10.1029/2006JD008120 (2007) “Transport of anthropogenic aerosols from Asia and subsequent chemical transformation”
 - 20) Zhang, Q., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Allan, J.D. Coe, H., Ulbrich, I., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo P.F., Salcedo D., Alfarra, M.R., Sun, Y.L., Onasch, T., Jayne, J.T., Takami, A., Miyoshi, T., Shimono, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Middlebrook, A.M., Bahreini, R., Cotrell, L., Griffin, R., Rautiainen, J., Worsnop, D.R., : *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L13801, doi:10.1029/2007GL029979 (2007) “Oxygenated Species Dominate Organic Aerosols in Anthropogenically—Influenced Northern Hemisphere Mid-latitudes”
 - 21) Suthawaree, J., Kato, S., Takami, A., Hatakeyama, S., Kadana, H., Togushi, M., Tomoyose, N., Yogi, K., Jaffe, D., Swartzendruber, P., Prestbo, E., Kajii, Y.,: 大気環境学会誌, **42**, 350-360 (2007) “Influence from long-range transport of Asian outflow during an intensive measurement campaign at Cape Hedo, Okinawa, in spring 2004”
 - 22) 佐藤圭, 田中友里愛, 李紅, 小川志保, 畠山史郎, 地球化学, **41**(4), 125-133 (2007) “沖縄辺戸岬における有機エアロゾルの組成と季節変化 : 2005–2006年に観測された多環芳香族炭化水素”
 - 23) Kannari, A., Tonooka, Y., Baba, T., Murano, K., *Atmos. Environ.*, **41**, 3428-3439 (2007) “Development of multiple-species 1 km x 1 km resolution hourly basis emissions inventory for Japan”
 - 24) 片山学, 大原利真, 鶴野伊津志, 村野健太郎, 畠山史郎, 大気環境学会誌, **42**, 175-187 (2007) “冬季・九州地域で観測された高濃度エピソードに対する中国メガシティの影響”
 - 25) Kondo, Y., Y. Miyazaki, N. Takegawa, T. Miyakawa, R. J. Weber, J. L. Jimenez, Q. Zhang, and D. R. Worsnop, *J. Geophys. Res.*, **112**, D01203, doi:10.1029/2006JD007056 (2007), “.Oxygenated and water-soluble organic aerosols in Tokyo”
 - 26) Moteki, N. and Y. Kondo, *Aerosol Sci. Technol.*, **41**, 398-417 (2007) “Effects of mixing state on black carbon measurements by Laser-Induced Incandescence”
 - 27) Kuwata, M., Y. Kondo, M. Mochida, N. Takegawa, and K. Kawamura, *J. Geophys. Res.*, **112**, D11207, doi:10.1029/2006JD007758 (2007) “Cloud condensation nuclei (CCN) activity of non-volatile particles in Tokyo”
 - 28) Miyazaki, Y., Y. Kondo, S. Han, M. Koike, D. Kodama, Y. Komazaki, H. Tanimoto, H. Matsueda, *J. Geophys. Res.*, **112**, D22S30, doi:10.1029/2007JD009116 (2007) “Chemical characteristics of water-soluble organic carbon in the Asian outflow”
 - 29) Kuwata, M., Y. Kondo, Y. Miyazaki, Y. Komazaki, J. H. Kim, S. S. Yum, H. Tanimoto, and H. Matsueda, *J. Atmos. Chem. Phys. Discuss*, **7**, 15805-15851 (2007) “Cloud condensation nuclei activity at Jeju Island, Korea in spring 2005”
 - 30) Moteki, N., and Y. Kondo, *J. Aerosol Sci.*, **39**, 348-364 (2008) “Method to measure time-dependent scattering cross sections of particles evaporating in a laser beam”
 - 31) Jeeranut Suthawaree, Shungo Kato, Akinori Takami, Shiro Hatakeyama, Hisayoshi Kadana, Mikiko Toguchi, Kazuo Yogi, Yoshizumi Kajii, *Atmos. Environ.*, **42**, 2971-29811, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.12.053 (2008) “Observation of ozone and carbon monoxide at Cape Hedo, Japan: Seasonal variation and influence of long-range transport”
 - 32) Sofyan, A., Kitada, T., and Kurata, G., : *Journal of Global Environment Engineering*, Vol. 13, 63-85 (2008) “Difference of sea breeze in Jakarta between dry and wet seasons: Implication in NO₂ and SO₂ distributions in Jakarta”
 - 33) Sofyan A., Kitada, T., and Kurata G., : *Journal of Global Environment Engineering*, Vol. 13, 63-85 (2008) “Difference of sea breeze in Jakarta between dry and wet seasons: Implication in NO₂ and SO₂

distributions in Jakarta”

- 34) Takiguchi, Y., Takami, A., Sadanaga, Y., Lun, X., Shimizu, A., Matsui, I., Sugimoto, N., Wang, W., Bandow, H., Hatakeyama, S., Transport and transformation of total reactive nitrogen over the East China Sea, *J. Geophys. Res.*, doi10.1029/2007JD009462 (In press)
- 35) 片山学, 大原利真, 鵜野伊津志, 原宏:大気環境学会誌, **43**, 日本のSO₄²⁻沈着量における経年変動のモデル解析 (印刷中)
- 36) Suthawaree, J., Kato, S., Takami, A., Hatakeyama, S., Kadena, H., Togushi, M., Tomoyose, N., Yogi, K., Kajii, Y., Observation of ozone and carbon monoxide at Cape Hedo, Japan: Seasonal variation and influence of long-range transport, *Atmos. Environ.* (In press)