

— 原 著 —

東アジアから輸送される汚染大気中の炭素質エアロゾルの変動と発生源推定

島田 幸治郎¹, 高見 昭憲², 加藤 俊吾³, 梶井 克純³, 畠山 史郎¹Variation of carbonaceous aerosol in polluted air mass transported from East Asia
and evaluation of their source originKojiro Shimada¹, Akinori Takami², Shungo Kato³, Yoshizumi Kajii³, and, Shiro Hatakeyama¹¹Tokyo University of Agriculture and Technology,

Saiwaicho 3-5-8, Fuchu, Tokyo 183-8509, Japan

²National Institute for Environmental Studies,

Onogawa 16-2, Tsukuba, Ibaraki 305-8506, Japan

³Department of Applied Chemistry, Faculty of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University,
Minami-Osawa 1-1, Hachioji, Tokyo 192-0397, Japan

Seasonal variation and origin of long-range transported carbonaceous aerosols from East Asia to the East China Sea were investigated. The mass concentrations of elemental carbon (EC), organic carbon (OC), particulate matter smaller than 2.5 μm ($\text{PM}_{2.5}$) and gaseous CO were measured at the Cape Hedo Atmosphere and Aerosol Monitoring Station (CHAAMS) located on Okinawa, Japan, in 2004-2008. The concentrations of these chemical substances were simultaneously high during the spring and winter (EC: 0.14 – 0.19 $\mu\text{g C}/\text{m}^3$, OC: 0.62 – 0.82 $\mu\text{g C}/\text{m}^3$, $\text{PM}_{2.5}$: 14.8 – 19.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, O_3 : 43 – 55 ppbv, CO: 183 – 221 ppbv) but low during summer (EC: 0.03 – 0.08 $\mu\text{g C}/\text{m}^3$, OC: 0.28 – 0.44 $\mu\text{g C}/\text{m}^3$, $\text{PM}_{2.5}$: 9.85 – 14.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, O_3 : 14 – 23 ppbv, CO: 68 – 93 ppbv). It was postulated that pollutants were transported to CHAAMS by migratory high pressures and cold fronts from the Asian continent during the spring and winter, whereas a monsoon transported the oceanic air mass from the Pacific during the summer. The contributions of the carbonaceous aerosol concentrations from China were noticeably higher according to the EC, OC and emissions. The carbonaceous aerosol origin was identified by the OC/EC ratios and the correlation between the EC and OC. The OC/EC ratio was low during the spring and winter (OC/EC: 5.7 – 8.0), but high during the summer (OC/EC: 10.2 – 18.9). These results implied a similar conclusion, i.e., the anthropogenic pollutants were transported to CHAAMS from Asia in the spring and winter, whereas in the summer, a monsoon transported the oceanic clean air mass. A photochemical oxidation reaction was also identified from the high OC/EC ratio. Based on the back trajectories of the air masses, the correlations between the OC/EC showed that the origin of the carbonaceous aerosols in North China (NC) was different from South China (SC). It is also suggested that origin of the carbonaceous aerosols in Japan (JP) and Korea (KR) have an influence on the formations of the secondary organic carbon (SOC) via the reactions of the VOCs, causing the OC fraction to increase.

Key words : long-range transport, carbonaceous aerosols, seasonal variation, source origin, CHAAMS, OC/EC

1. 緒言

炭素質エアロゾルは大気エアロゾル中の主要な構成要素であり (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000 ; Brousseau, Orlando and Tyndall, 1999)、地球温暖化や寒冷化などの気候への影響だけではなく、人間の健康に対しても大きな影響を与える可能性が示唆されている。炭素質エアロゾルには元素状炭素 (Elemental Carbon又はBlack Carbon ; 以下, EC, BC)、有機炭素 (Organic Carbon; 以下, OC) および無機炭素 (主に炭酸塩) がある。ECは大気中で光を吸収するためエアロゾルの中では温暖化に寄与するものとして特殊な役割を果たしている。エアロゾル層を温め、雲の形成を抑制する結果、降水量の減少を引き起こすこともある (Ramanathan et al., 2001)。一方

で、OCは通常負の放射強制力を示し、また雲核として働き、生成する雲による光の反射や散乱によって間接的な冷却効果を示す。さらに、エアロゾルの吸湿特性を変化させることにより、湿度変化による光散乱の変化を助長する作用も知られている (Carrico et al., 2003)。しかし、通常ECはOCと混合されている状態であり、その効果は一時的なものにはならないので、解析には注意を要する。ECとOCが混合された状態 (Soot) での包括的な効果は、実際に温暖化もしくは冷却効果のどちらに寄与するのか不確かな点が多い (Penner et al., 2003)。

ヨーロッパではEMEP、アメリカではIMPROVE、中国ではCAWNETといった炭素質エアロゾルの観測ネットワークが

あり、これらのネットワークはそれぞれの地域における大気質評価や放射強制力を把握するためにEC、OCの空間分布や瞬間的な分布の変動などの様々な情報を提供している。しかし、化石燃料やバイオマスなど、燃料の燃焼に起因するエアロゾルによる気候影響の推定にはまだ不確定性が高く、地域規模・地球規模でのエアロゾル組成の長期間の観測データが十分ではない。長期的な観測データが重要である。

炭素質エアロゾルの気候への影響はABC(Atmospheric Brown Cloud) project (Nakajima et al.,2007; Ramanathan et al., 2007)でも議論されているように、地域規模の効果が大きく、アジア、アフリカ、ラテンアメリカなどで活発な研究が開始されている。中でも、近年特に経済発展の著しい東アジアでのエアロゾルやその前駆体である大気汚染ガスの放出量の増加は注目を集めている。黄砂が太平洋を越えて北アメリカ大陸へ運ばれていることは周知の事実であるが、ガス状及び粒子状汚染物質も長距離輸送されており、アジア大陸からの越境大気汚染について研究例が多く報告されてきている (Huebert et al., 2003; Lim et al., 2003; Simoneit et al., 2004; Hatakeyama et al., 2005; 佐藤ら 2007; 高見ら 2006)。しかし、長距離輸送された炭素質エアロゾルのイベントベースの短期的観測は数多く報告されているものの、長期的観測の報告はあまり多くない。炭素質エアロゾルの輸送過程や気候への影響を評価するためにも、長期的観測による空間分布や長距離輸送、濃度変化を把握することは重要である。

本研究では、近隣にローカルな汚染源がほとんどなく、アジア大陸や太平洋からの気塊を効果的にとらえることのできる沖縄本島北端の辺戸岬において、炭素質エアロゾルの濃度を長期的に観測し、アジア大陸から移流する炭素質エアロゾル濃度の季節による差異の解析及び炭素質エアロゾルの排出源の推定を行った。

2. 観測方法

Fig. 1 に示すように、観測点は東経 128.3°、北緯 26.87°に位置し、上海から約 850km、台湾から約 650km の距離にある。また、沖縄本島内では最大の都市那覇から 100km 離れている。観測は、国立環境研究所辺戸岬大気・エアロゾル観測ステーション (CHAAMS) (高見ほか 2006) で行われた。地上高約 3m の導管から施設内の、以下に示す分析装置に外気を導入した。

炭素成分の観測には Rupprecht & Patashnick 社製のカーボンモニター (RP5400) を使用した。インレットには粗大粒子を除去するため粒径 $2.5\mu\text{m}$ の粒子を 50% の効率でカットする $\text{PM}_{2.5}$ サイクロンを取り付けた。装置内部では、インパクターによって粒子を採取し、高温下で気化、燃焼させた後の二酸化炭素 (CO_2) ガス濃度から炭素成分の濃度を算出した。OC 濃度は 340°C で気化した含炭素化合物の燃焼で生じる CO_2 濃度から算出し、全炭素 (Total Carbon; 以下, TC) は 750°C で炭素を燃焼させて生成する CO_2 濃度から算出した。

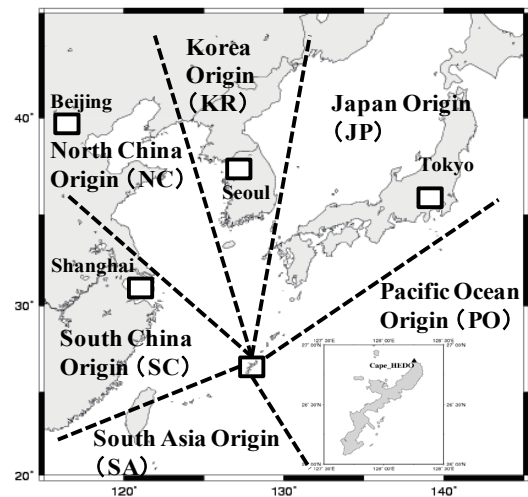


Fig. 1 Map of East Asia and location of CHAAMS.

The six areas of air mass origin are divided by dashed lines.

EC は TC と OC の差から算出した。サンプリング流量は $16.7\text{L}/\text{min}$ 、測定時間間隔は 3 時間とした。2004 年 3 月から 2008 年 3 月の間に得られたデータを対象として解析した。

$\text{PM}_{2.5}$ の重量濃度分析には, Rupprecht & Patashnick 社製の TEOM 粒子モニター (RP1400) を使用した。この RP1400 は、振動素子式マイクロ天秤を用いて $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度を測定する。測定時間は 30 分である。解析では 2004 年 3 月–2008 年 3 月に得られたデータを対象とした。ガス成分である一酸化炭素 (CO) 及びオゾン (O_3) の分析は, Thermo Electron 社製の CO 分析計 (model 48C) O_3 分析計 (model 49C) を使用した。2005 年 1 月–2007 年 12 月に得られたデータを対象として、1 時間平均データを用いて解析を行った。沖縄に到達したエアロゾルを含んだ気塊の履歴を調べるため NOAA HYSPLIT4 モデル (Draxler et al., 2007) を用いて後方流跡線を計算し、72 時間前までさかのぼった。

3. 結果および考察

3.1 辺戸岬における炭素質エアロゾルの季節変化と発生源地域

Fig. 2 に OC、EC、 $\text{PM}_{2.5}$ 重量濃度、 CO 、 O_3 の通年変化を示した。炭素質エアロゾル濃度は春季 (3 月–5 月) (OC: $0.67\text{--}0.81\mu\text{g C}/\text{m}^3$, EC: $0.09\text{--}0.13\mu\text{g C}/\text{m}^3$)、冬季 (12 月–2 月) (OC: $0.62\text{--}0.81\mu\text{g C}/\text{m}^3$, EC: $0.08\text{--}0.11\mu\text{g C}/\text{m}^3$)、秋季 (9 月–11 月) (OC: $0.39\text{--}0.82\mu\text{g C}/\text{m}^3$, EC: $0.05\text{--}0.16\mu\text{g C}/\text{m}^3$) に高濃

Table 1 Seasonal percentage frequency of backward trajectories in the NC, SC, KR, JP, SA and PO categories. Unit: %

Direction	Spring	Summer	Autumn	Winter
NC	22.3	0.0	5.2	33.1
SC	21.1	4.0	17.4	27.7
KR	6.2	0.0	4.5	5.0
JP	11.2	9.3	31.6	7.0
SA	3.3	23.0	0.0	0.0
PO	24.8	61.0	22.0	15.3

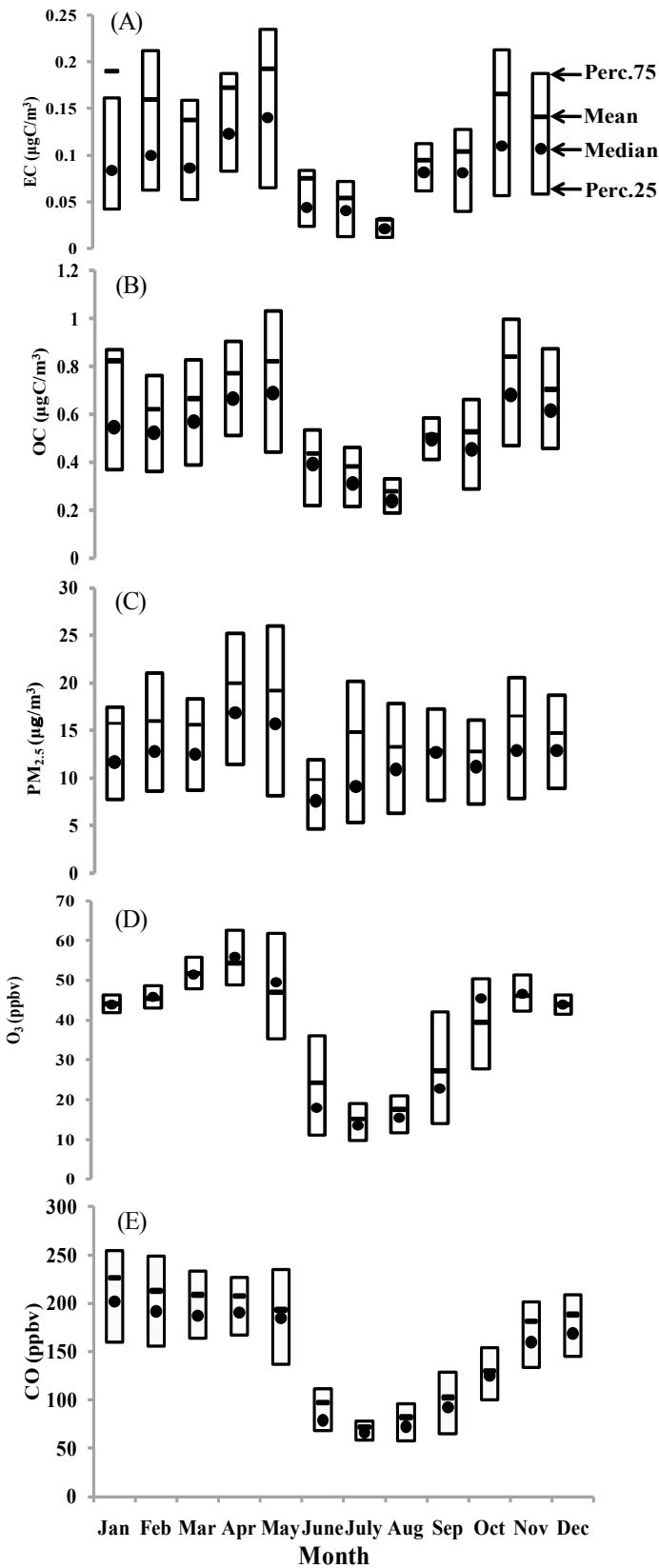


Fig. 2 Monthly mean and median variation of (A) EC, (B) OC, (C) PM_{2.5}, (D) O₃ and (E) CO.

度になり、夏季(6月-8月)(OC: 0.27-0.46 µg C/m³, EC: 0.03-0.09 µg C/m³)に低濃度になる傾向があった。年間を通してOC濃度はEC濃度より高い値を示した。PM_{2.5}重量濃度、CO、O₃の濃度変化もよく一致した。また、秋季~春季に高

濃度となり、夏季には低濃度となる。沖縄における雨水中の硫酸塩濃度の変化(金城ら1997)ともよく一致した。

辺戸岬で観測されるOC、ECへの発生源地域ごとの寄与を詳しく調べるために、後方流跡線解析に基づいて採取試料ごとの発源地域を中国北部(NC)・中国南部(SC)・韓国(KR)・日本(JP)・太平洋(PO)・東南アジア(SA)の6つに分類した(Fig.1)。

また、Table1には大気汚染物質の輸送を調べるため、後方流跡線解析に基づいて分類した発源地域ごと気塊の到達頻度を示した。春、秋、冬にはアジア大陸、特に中国からの気塊が多く、春季43.4%、冬季60.8%、秋季22.6%であった。夏季には大陸からの気塊は4%にすぎず、太平洋からの気塊(61%)が多かった。

これらのことより、夏季の沖縄は太平洋高気圧に覆われ、海洋性の清浄な空気の影響を受けているが、春季、冬季、秋季はアジア大陸からの季節風による汚染物質の影響を受けることがわかった。

長江以北の冬の中国では11月~3月が集中暖房期で石炭を使う期間であることが知られており、冬季の中国は高濃度の汚染物質が観測されている(Zang et al., 2008)。しかし、Fig.2の春季にあたる4、5月の高濃度は、冬季の集中暖房の影響を受けていた結果ではない。

そこで、辺戸岬で春季と冬季に観測される炭素質エアロゾルの濃度の差異について調べるためFig.3に2006年4月(春季)と2005年12月(冬季)におけるOC、EC濃度と気圧の

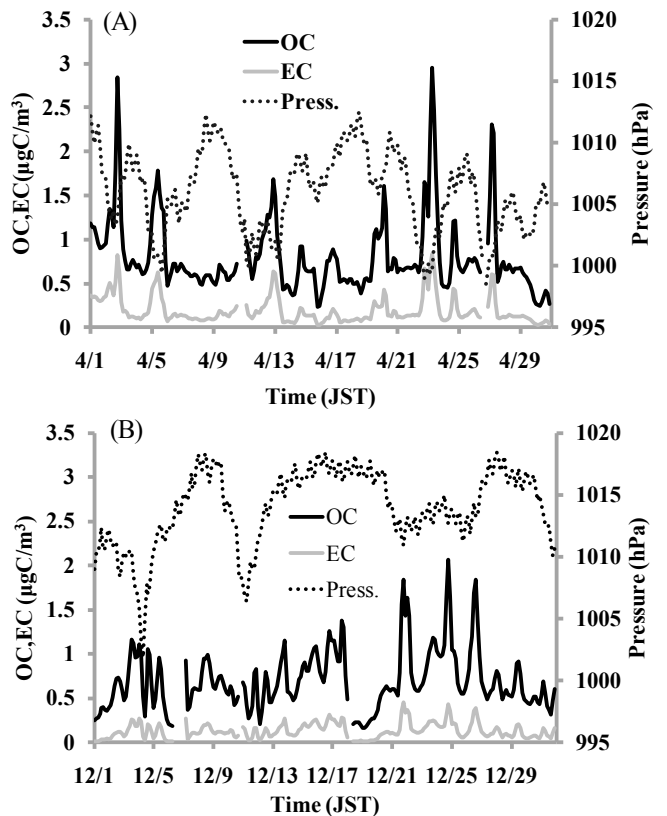


Fig. 3 Time series of daily EC, OC and Pressure for (A) April 2006 and (B) December 2005.

Table 2 Mean mass concentrations of PM_{2.5}, OC, EC, TC, and mixing ratios of CO and O₃ as a function of source area.

Direction	PM _{2.5} (μg/m ³)	OC (μgC/m ³)	EC (μgC/m ³)	TC (μgC/m ³)	OC/EC	TC/PM _{2.5} (%)	CO (ppbv)	O ₃ (ppbv)
NC	17.1±10.5	0.68±0.40	0.14±0.16	0.82±0.53	6.9±4.6	5.0±2.2	199±70	50±10
SC	23.0±14.8	1.03±0.73	0.26±0.24	1.28±0.96	5.1±2.7	5.8±2.8	244±95	51±11
KR	16.0±10.1	0.73±0.39	0.14±0.12	0.87±0.49	7.2±3.3	5.9±2.1	194±65	52±12
JP	14.6±9.4	0.61±0.39	0.12±0.13	0.73±0.51	6.9±4.0	5.7±4.1	157±46	45±10
SA	9.0±4.2	0.49±0.30	0.09±0.10	0.57±0.39	11.6±21.5	6.8±3.5	99±50	20±12
PO	13.6±10.8	0.49±0.37	0.10±0.14	0.59±0.49	11.5±20.8	5.7±5.1	131±76	30±19

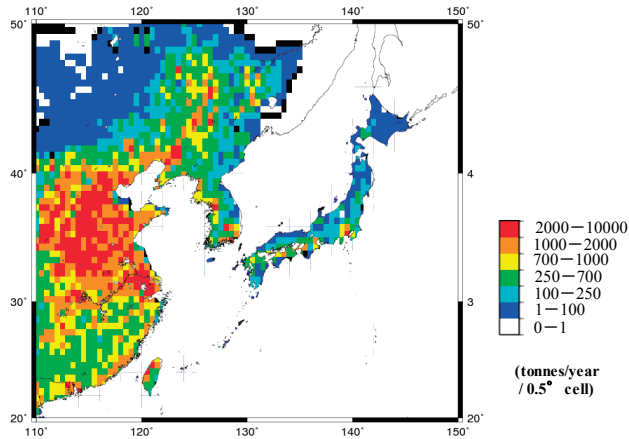


Fig. 4 Distribution of estimated EC concentrations on the basis of the Asian emission inventory dataset. (Reference: Nasa's INTEX-B mission (2006)).

変動を示した。春季で高濃度ピークを示した日は気圧との関係から、移動性高気圧や寒冷前線が沖縄を通過したときであった。一方、冬季におけるEC、OC濃度のピークは気圧による変化はあまり見られなかった。冬季は西高東低の気圧配置であり、気圧は春季よりも安定している。冬季には炭素質エアロゾルは主に季節風により輸送されたと考えられる (Fig. 3)。Uno et al. (1998) も化学天気予報システム (CFORS) によって同様の結果を報告をしている。

これらのことより、移動性高気圧や寒冷前線が頻発する擾乱の激しい春季にアジア大陸から高濃度汚染物質が辺戸岬に輸送されることにより、各成分の平均値が高くなったと考えられる。

Table2 に後方跡線解析に基づいて分類した発源地域の各濃度を示した。EC濃度は SC>NC~KR>JP>SA~PO の関係であり、OC濃度には SC>KR>NC>JP>SA~PO の関係が見られた。SCに分類された気塊のEC、OC濃度 (EC: 0.26 μgC/m³, OC: 1.03 μgC/m³) が最も高く、PO (EC: 0.10 μgC/m³, OC: 0.49 μgC/m³) やSA (EC: 0.09 μgC/m³, OC: 0.49 μgC/m³) が低い値を示した。松本ら (2004) が報告しているPOとSAのEC、OC濃度は (EC: 0.08 μgC/m³, OC: 0.61 μgC/m³) と近い値を示した。

また、INTEX-B プロジェクト (NASA 2006) のデータを使用し、Fig. 4にEC濃度の工場、発電所、居住地域、移動性の4つの排出源を全て合算した全人為汚染起源のエミッションデータの分布図を示した。Fig. 4でもNCやSCではEC濃度が高い値を示し、Table1で示したNCとSCで示したEC濃度の傾

向と整合的であった。

以上の解析から、辺戸岬で観測される炭素質エアロゾルは、東アジアから輸送され、なかでも中国地域からの寄与が高いと考えられる。

3.2 辺戸岬におけるOC/EC比の季節変化

OC、EC濃度の関係は炭素質エアロゾルの起源に依存している (Cooke et al., 1999; Bond et al., 2004)。石炭燃焼起源ではOC/EC = 3.0、バイオマス燃焼起源ではOC/EC = 12.3 (Cao et al., 2005) などの報告があり、OC/EC比が高いとバイオマス燃焼起源、低いと石炭燃焼起源の寄与が大きいことが知られている。しかし、沖縄におけるOC/EC比の変化は、必ずしもこの両者だけでは説明できない。

Fig. 5にOC/EC比の通年変化を示した。夏季には、OC/EC比の中央値が6.6-13と高い値を示し、春季、冬季には4.1-6.7と低い値を示した。夏季は太平洋由来の海洋性清浄空気の影響を受けているので、夏季の高いOC/EC比がバイオマス燃焼では説明できないことは自明である。夏季のEC、OC濃度は通年で最も低い濃度だが、ECはOCに比べ、一桁小さい値を示している (Fig. 2)。このように夏季はEC濃度が低いため、OC/EC比が高い値を示していると考えられる。

また、松本ら (2005) は、海洋でのOC/EC比は7.6 ± 5と高いことを報告している。また、OCとECの相関が高いと燃焼起源であり、OC、ECの相関が低いと生物起源のOCの寄与が大きいと指摘されている (Kim et al., 2000)。海洋生物圏からOCの前駆ガスとして重要なイソプレンが放出されている可能性 (Yokouchi et al., 1999) やマイクロレイヤーに含まれている有機物が海水の飛沫によって放出されるという報告もある (Keene et al., 2007)。さらにLiら (2005) は辺戸岬で春季に捕集したエアロゾルサンプル中に海洋起源の指標となる低分子モノカルボン酸が多く含まれることを示している。

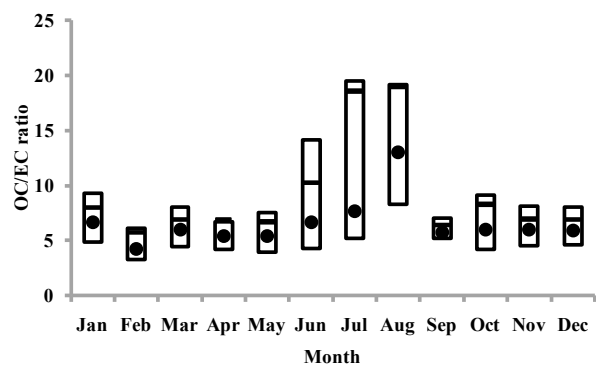


Fig. 5 Monthly mean and median variation of OC/EC.

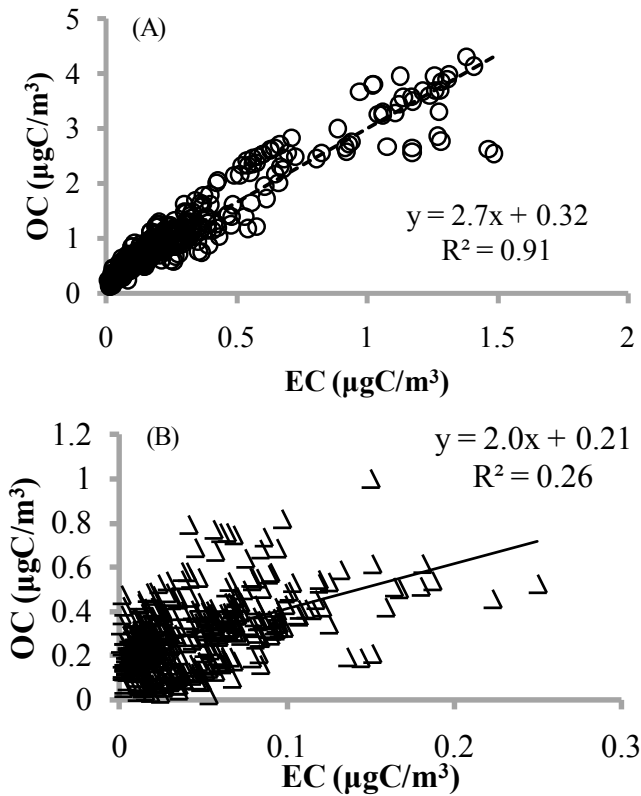


Fig. 6 Correlation between EC and OC for source origins in (A) South China (winter) and in (B) Pacific Ocean (summer).

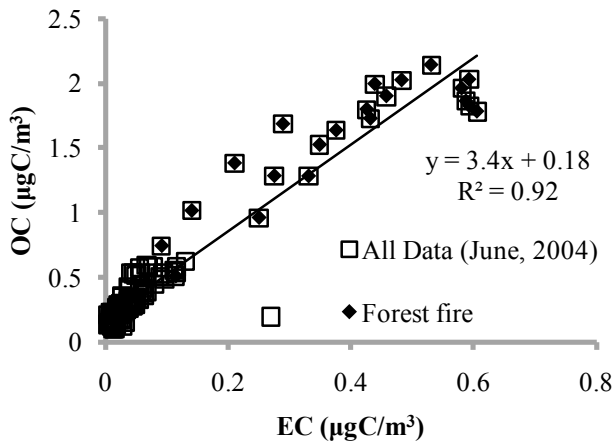


Fig. 7 Correlation between EC and OC for June 2004.

ここで、後方流跡線解析に基づいて分類した発生源地域ごとの結果 (Table1) を使用し、Fig. 6 に冬季の SC 起源と夏季の PO 起源の EC、OC 濃度の関係を示した。冬季の SC 起源 ($R^2=0.91$) と夏季の PO 起源 ($R^2=0.26$) を比べると、後者で相関が低い。このことから、夏季には海洋生物に由来する有機エアロゾルの影響が考えられる。

Fig. 5 に示した 6 月の OC/EC 比は、中央値で見ると春季や冬季と違いはないが、平均値では OC/EC 比が、大きくなっていった。6 月には中国では焼き畑などのバイオマス燃焼 (Fu et al., 2008) が盛んになる。また梅雨前線が張り出すと東南アジアからの気塊が沖縄辺戸岬へ移流することが指摘されている。このような起源に由来する高濃度のバイオマス燃焼成分が輸送されることによって平均値が上昇したと示唆される。2004

年の 6 月には、中国東部で森林火災によるバイオマス燃焼起源の炭素質エアロゾルが発生しており、Kim et al., (2006)、Lee et al., (2006) によって、そのバイオマス燃焼を韓国で観測したとの報告がされている。また、その森林火災は辺戸岬でも観測されており、Fig. 7 にその期間の OC、EC 濃度の関係を示した。森林火災のようなバイオマス燃焼起源の炭素質エアロゾルは OC/EC 比が高く (12.3) (Cao et al., 2005) 高濃度 (Park et al., 2005) であるとの報告が多くあるが、本研究における観測では、OC/EC 比は 2.9–7.3 と低い値を示した。さらに、絶対濃度は Fig. 6 の SC と比較すると低濃度であった。これは、中国で発生した人為起源の汚染物質もバイオマス燃焼起源と共に輸送され、この人為起源の影響が強いため OC/EC 比が低い値を示したのではないかと考えられる。森林火災が発生しても人為起源と混合することにより OC/EC 比が低い値を示していると考えられる。今後は、辺戸岬に移流するバイオマス燃焼起源の影響を評価するため水溶性のカリウムイオン等のトレーサーを用いて、バイオマス燃焼の寄与を考えていかなければならないであろう。

3.3 バイオマス燃焼と化石燃料燃焼起源

炭素質エアロゾルのバイオマス燃焼起源と化石燃料燃焼起源と発源地域との関係を調べるため、化石燃料燃焼起源の影響が強く現れている OC/EC<3 のケースと、バイオマス燃焼の影響が強く現れている OC/EC>15 のケースについて、EC、OC がどの地域から到達していたのか後方流跡線解析を行った (Fig. 8)。OC/EC<3 のケースでは主に中国沿岸から気塊が到達しており、この点からも化石燃料燃焼起源 (石炭燃焼) が示唆される。一方、OC/EC>15 のケースでは気塊は中国東北部や日本・韓国から来ていた。もし、森林火災のような大規模のバイオマス燃焼起源の影響を辺戸岬で観測しているならば、Park et al., (2005) によると OC/EC>15 のケースは OC/EC<3 のケースより EC、OC が高い濃度を示すと予想される。そこで、OC/EC>15 と OC/EC<3 の場合の OC と EC の相関を Fig. 9 に示した。今回の OC/EC<3 のケースでは OC/EC>15 のケースよりも EC、OC が高濃度を示し、森林火災のような大規模なバイオマス燃焼の影響は明確にはみられなかった。

また、Takami et al., (2007) によると、日本や韓国を通過した気塊は、日本や韓国で放出量の多い VOC の光酸化反応に由来すると考えられる二次有機炭素 (SOC) の含有率が高い。

従って、気塊に含まれた VOC の酸化が進んでいるため

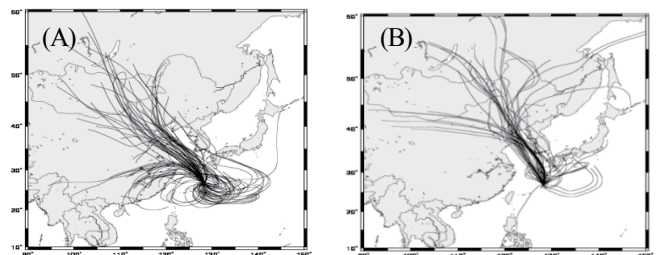


Fig. 8 Back trajectories for (A) OC/EC<3 and (B) OC/EC>15 periods.

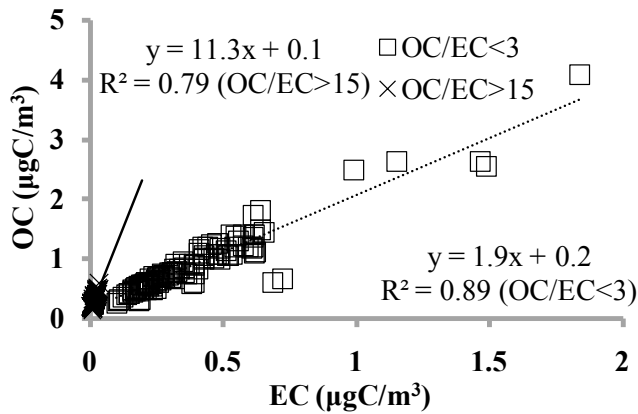


Fig. 9 Correlation between EC and OC for OC/EC<3 and OC/EC>15 periods.

SOC 濃度が高くなり、OC/EC が高い値を示していた可能性も考えられる。

また、畠山ら (2009) は、2007 年に長崎のライダーによる観測結果から上空 12km の高々度で炭素質エアロゾルと思われる層を確認している。この層の発生源は、MODIS 画像の解析結果からモンゴル・シベリアでの森林火災と推定している。あいにく当該期間は、EC、OC とライダー測定と同時に測定は行われておらず比較はできないが、森林火災の影響を考えるためにも今後は同時に観測を行う必要がある。

3.4 OC/EC 比による発生源地域の特徴

ここまで辺戸岬に輸送された炭素質エアロゾルの OC/EC 比の季節変化と炭素質エアロゾルの起源を調べた。ここでは、辺戸岬で観測される炭素質エアロゾルへの発生源地域ごとの物質の燃焼起源の特徴を調べる。このため、後方流跡線解析に基づいて分類した発生源地域ごとの結果 (Table1) を使用し、EC、OC の相関を Fig. 10 に示した。前節でも述べたが、OC/EC 比は燃焼起源の推定を行える一方で、光化学酸化反応についても解析できる。本研究は長距離輸送された炭素質エアロゾルに注目しているため、長距離輸送中での光化学酸化反応だけでなく、炭素質エアロゾルの除去過程も考慮する必要がある。そこで、辺戸岬から最も発生源地域が離れていると考えられる SA 起源の OC/EC プロットの傾きに注目した。Lim et al. (2003) は、炭素質エアロゾルがアジア大陸から太平洋に長距離輸送されると、OC/EC 比は減少する傾向があることを報告している。これは、OC と EC が完全な内部混合でない限りは、OC が EC に比べて選択的に分解および除去されていくため、EC に比べて OC の寿命が短くなるからであり、OC と EC の揮発性や除去速度が異なるためである。選択的に除去を受ける主な過程は、rain out または wash out 等の湿性除去である。疎水性の EC は不揮発性で熱力学的にも安定であるが、OC はギ酸のような半揮発性で水溶性の成分を多く含んでおり、そのような水溶性の物質は湿性除去率が高い。茂木ら (2008) は、内部混合された個々の BC について、有機物などの被膜量が高い BC は雲除去効率が低いと報告している。つまり、被膜量の低い BC は除去率も低い事を示して

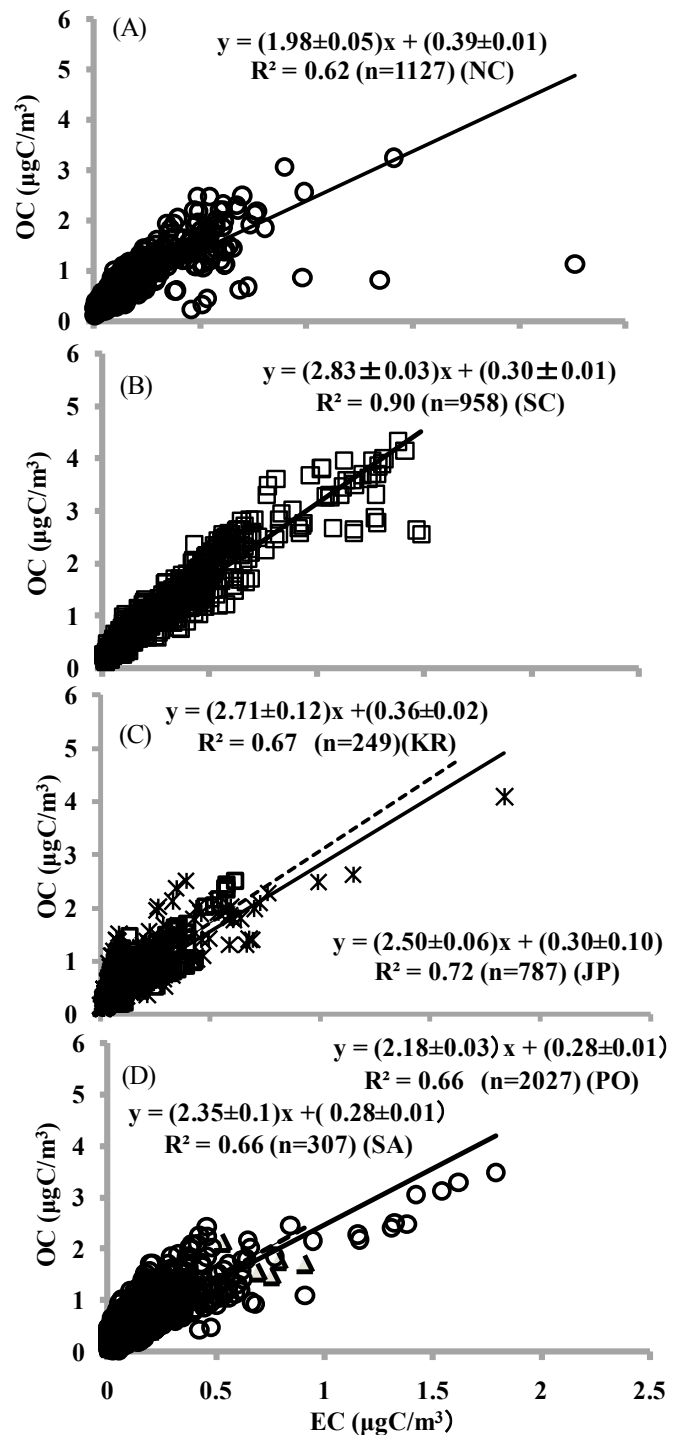


Fig. 10 Correlation between EC and OC according to source area: (A) NC (open circle) (B) SC (open square) (C) JP (solid line, asterisk) and KR (dashed line, square) (D) PO (solid line, open circle) and SA (dashed line, open triangle) for 2004-2008. The significance levels are $p < 0.001$ for all correlations.

いる。

OC が選択的に除去されていくことを踏まえ、より長距離に輸送されると考えられる SA 起源粒子の OC/EC プロットの傾きに注目した。SA 起源の気塊においては NC および PO 起源を除く他の発生源地域に比べ、OC/EC の傾きが小さい。長距離輸送の間に光化学反応等により有機物の除去と湿性沈着

による除去も進むため、OC/EC が減少したものと考えられる。

次に、NC と SC における OC/EC プロットの傾きを比較した。SC と NC は、観測地点である沖縄から同程度の距離であるにもかかわらず、OC/EC の傾きは異なっている。回帰分析から算出した傾きの標準誤差を考慮すると SC と NC の OC/EC 比の傾きは異なっていると考えられ、発生源地域の燃焼起源の特徴を示しているかもしれない。そこで、発生源地域の燃焼起源の特徴を調べるため INTEX-B プロジェクト (NASA 2006) のデータを使用し、Fig. 11 に工場、発電所、居住地域、移動性の 4 つの排出源をすべて考慮した全人為汚染起源のエミッションデータから求めた OC/EC 比についての分布図を示した。

Fig. 11 を見ると NC では OC/EC 比が 1~2 を示している地域が多く、SC では OC/EC 比が 1~4 の値を示す地域が分散しており、OC/EC 比は $NC < SC$ であると考えられる。Fig. 10 と Fig. 11 の NC と SC の OC/EC の傾きや値より、炭素質エアロゾルの起源は異なると考えられる。

次に JP と KR の OC/EC プロットの傾きを比較した。JP と KR の OC/EC の傾きの違いは前述の NC と SC ほど明確でない。そこで、Fig. 11 の JP、KR の OC/EC の比を確認すると Fig. 11 でも明確な違いはない。しかし、Fig. 10 と Fig. 11 の OC/EC 比は大きく異なっている。この理由は、3.3 章と同様に日本、韓国では VOC 濃度が高いため、長距離輸送の過程で VOC が光化学酸化反応などによりエアロゾル化され、OC/EC 比を結果的に大きくしたためと考えられる。

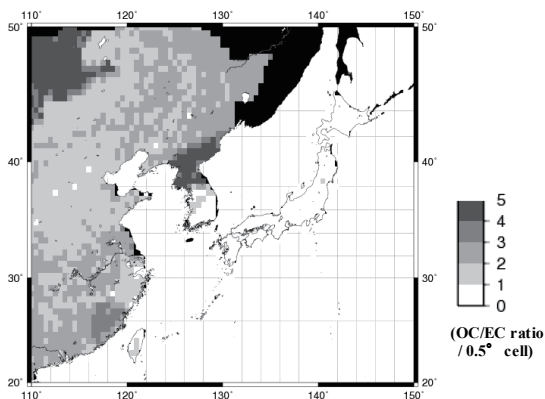


Fig. 11 Distribution of OC/EC ratios estimated on the basis of the Asian emission inventory dataset. (Reference: NASA's INTEX-B mission (2006)) Deep black color: No data.

4. まとめ

EC、OC、PM_{2.5}、O₃、CO の濃度はいずれも春季に高く、夏季に低い。後方流跡線解析に基づいて分類した発生源地域ごと気塊の到達頻度を示した結果では、春季にアジア大陸からの気塊が多く、夏季に太平洋からの気塊が多かった。このことより、辺戸岬で測定した EC、OC はアジア大陸が主要な発生源地域であることが確かめられた。

春に各成分が高濃度を示すのは、移動性高気圧や寒冷前線の動きが大気汚染物質の輸送を支配しているからであると考

えられる。

EC、OC の発生源地域ごとの寄与濃度とエミッションデータの結果から、中国から辺戸岬に輸送される炭素質エアロゾル濃度の寄与が高いことが考えられる。

OC と EC の関係から、アジア大陸からの影響が強い春季と冬季は OC/EC 比は低く人為起源が示唆される。太平洋からの影響が強い夏季の OC/EC 比は、特に EC 濃度が低いことによって OC/EC 比が高くなるものであり、海洋起源からの OC の寄与が示唆される。また、6 月はバイオマス燃焼起源の影響を受けている可能性が考えられる。

炭素質エアロゾルの燃焼起源の違いを調べるため OC/EC < 3 と OC/EC > 15 について後方流跡線解析をした結果から、化石燃料燃焼起源の炭素質エアロゾルはアジア大陸から辺戸岬に輸送されてきていると考えられる。また、OC/EC > 15 の結果から炭素質エアロゾルは光化学酸化反応の影響が示唆される。

後方流跡線解析に基づいて分類した発生源地域ごとの OC/EC プロットの傾きの結果から、長距離輸送中の SA 起源の炭素質エアロゾルは OC の除去過程が進んでいた事が考えられる。

OC/EC プロットの傾きとエミッションデータから算出した OC/EC 比の結果から NC と SC に由来する汚染気塊中の炭素質エアロゾルの物質の燃焼起源が異なっていることが考えられる。同様の解析結果から JP と KR 起源の汚染気塊においては VOC から OC への光化学酸化反応が起こり、OC の割合が増加していた事が考えられる。

(受稿日 2010.6.29) (掲載決定日 2010.10.24)

参考文献

- Bond, T. C., D. G. Street, K. F. Yarber, S. M. Nelson, J. -H. Woo, and Z. Klimont (2004), A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion, *J. Geophys. Res.*, 109, D14203, doi:10.1029/2003JD003697.
- Brasseur, G.P., J. J. Orlando, and G. S. Tyndall, (1999), *Atmospheric Chemistry and Global Change*, Oxford University, New York.
- Cao, J.J., F. Wu, J.C. Chow, S.C. Lee, Y. Li, S.W., C. An, Z.S. Fung, K. J. G. Watson, C. S. Zhu, S. X. Liu (2005), Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an, China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 3127-3137.
- Carrico, C. M., P. Kus, M. J. Rood, P. K. Quinn, and T. S. Bates (2003), Mixtures of pollution, dust, sea salt, and volcanic aerosol during ACE-Asia: Radiative properties as a function of relative humidity, *J. Geophys. Res.*, 108(D23), 8650, doi:10.1029/2003JD003405.
- Cooke, W. F., C. Liousse, H. Cachier, and J. Feichter (1999), Construction of a 1° × 1° fossil fuel emission data set for

- carbonaceous aerosol and implementation in the ECHAM4 J. model, *Geophys. Res.*, 104, D18, doi:10.1029/1999JD900187.
- Cooke, W. F., V. Ramaswamy, and P. Kasibhatla (2002), A general circulation model study of the global carbonaceous aerosol distribution, *J. Geophys. Res.*, 107(D16), 4279, doi:10.1029/2001JD001274.
- Draxler, R., B. Stunders, G. Rolph, and A. Taylor (2007), HYSPLIT4 Version 4.8. (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>).
- Fu, P., K. Kawamura, K. Okuzawa, S. G. Aggarwal, G. Wang, Y. Kanaya, and Z. Wang (2008), Organic molecular compositions and temporal variations of summertime mountain aerosols over Mt. Tai, North China Plain *J. Geophys. Res.*, 113, D19, doi:10.1029/2008JD009900.
- Finlayson-Pitts, B.J. and Pitts, J.N. (2000) Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere, ACADEMIC, San Diego.
- Hatakeyama, S., A. Takami, W. Wang, and D. Tang (2005), Aerial observation of air pollutions and aerosols over Bo Hao, China, *Atmos. Environ.*, 39, 5893-5898.
- 畠山史郎 (2009), 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, 環境省地球環境研究総合推進費終了研究成果報告書, 23-24.
- Holloway, T., H. Levy, and P. Kasibhatla (2000), Global distribution of carbon monoxide, *J. Geophys. Res.*, 105, D10, doi:10.1029/1999JD901173
- Huebert, B. J., T. Bates, P. B. Russell, G. Y. Shi, Y. J. Kim, K. Kawamura, G. Carmichael, and T. Nakajima (2003), An overview of ACE-Asia-Strategies for quantifying the relationships between Asian aerosols and their climatic impacts, *J. Geophys. Res.*, 108(D23), 8633, doi:10.1029/2003JD003550.
- Keene, W. C., H. Mering, J. R. Maben, D. J. Kieber, A. A. P. Pszenny, E. E. Dahl, M. A. Izaguirre, A. J. Davis, M. S. Long, X. Zhou, L. Smoydzin, and R. Sander (2007), Chemical and physical characteristics of nascent aerosols produced by bursting bubbles at a model air-sea interface *J. Geophys. Res.*, 112, D21202, doi:10.1029/2007JD008464.
- Kim, Y. J., M. J. Kim, K. H. Lee, S. S. Park (2000), Investigation of carbon pollution episodes using semi-continuous instrument in Incheon, Korea, *Atmos. Environ.*, 40, 4064-4075.
- Kim, Y. P. K. C. Moon, and J. H. Lee (2000), Organic and elemental carbon in fine particles at Kosan, Korea, *Atmos. Environ.*, 34, 3309-3317.
- 金城義勝, 比嘉尚哉, 村野健太郎, 畠山史郎 (1997) 辺戸岬における降下物の nssSO_4^{2-} , NO_3^- , nssCa^{2+} , NH_4^+ イオンの季節変動およびトレンドについて, 第38回大気環境学会年会, C-108, 281.
- Lee, K. H. Kim, Y. J. Kim, J. Min (2006), Characteristics of aerosol observed during two severe haze events over Korea in June and October 2004, *Atmos. Environ.*, 40, 5146-5155.
- Li, H., S. Hatakeyama and K. Sato (2005), GERF Report of B-8, Ministry of the Environment, Japan, 113-128.
- Lim, H. J., B. J. Turpin, L. M. Russell, and T. S. Bates (2003), Organic and elemental carbon measurements during ACE-Asia suggest a longer atmospheric lifetime for elemental carbon, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 3055-3061.
- 松本潔, 植松光夫 (2004) 海洋観測船みらいによる Pre ACE-ASIA 航海におけるエアロゾルの化学的特性, エアロゾル研究, 19, 117-121.
- NASA, 2006. The Asian emissions inventory from the INTEX-B project. Available at: <http://www-air.larc.nasa.gov/missions/intex-b/intexb.html>.
- Nakajima, T., Yoon, S. C. V. Ramanathan, G. Y. Shi, T. Takemura, A. Higurashi, T. Takamura, K. Aoki, B. J. Sohn, S. W. Kim, H. Tsuruta, N. Sugimoto, A. Shimizu, Tanimoto, Y. Sawa, N. H. Lin, C.T. Lee, D. Goto, and N. Schutgens (2007), Overview of the Atmospheric Brown Cloud East Asian Regional Experiment 2005 and a study of the aerosol direct radiative forcing in east Asia, *J. Geophys. Res.*, 112, D24S91, doi:10.1029/2007JD009009.
- Penner, J. E., S. Y. Zhang, C. C. Chuang (2003), Soot and smoke may not warm climate, *J. Geophys. Res.*, 108(D21), 4657, doi:10.1029/2003JD003409.
- Ramanathan, V., et al. (2007), Atmospheric brown clouds: Hemispherical and regional variations in long-range transport, absorption, and radiative forcing, *J. Geophys. Res.*, 112, D22S21, doi:10.1029/2006JD008124, 2007
- Ramanathan, V., P. J. Crutzen, J. T. Kiehl, and D. Rosenfeld (2001), Aerosols, climate, and the hydrological cycle, *Science*, 294, 2119-2124.
- 佐藤圭, 田中友里愛, 李紅, 小川志保, 畠山史郎 (2007) 沖繩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, 地球化学, 41, 145-153.
- Simoneit, B. R. T., M. Kobayashi, M. Mochida, K. Kawamura, M. Lee, H. J. Lim, B. J. Turpin, and Y. Komazaki (2004), Composition and major sources of organic compounds of aerosol particulate matter sampled during the ACE-Asia campaign, *J. Geophys. Res.*, 109, D19S10, doi:10.1029/2004JD004598.
- Takami, A., Miyoshi, M., Shimono, A., Kaneyasu, N., Kato, S., Kajii, Y. and Hatakeyama, S. (2007), Transport of anthropogenic aerosols from Asia and subsequent chemical transformation, *J. Geophys. Res.*, 112, D22S31, doi:10.1029/2006JD008120.
- 高見昭憲, 今井孝典, 清水厚, 松井一郎, 杉本伸夫, 畠山史郎 (2006) 沖繩辺戸で観測された人為起源エアロゾルと黄

- 砂の輸送, エアロゾル研究, 21, 341-347.
- Uno I, T. Ohara, and K., Murano (1998), SIMILATED ACIDIC AEROSOL LONG-RANGE TRANSPORT AND DEPOSITION OVER EAST ASIA-ROLE OF SYNOPTIC SCALE WEATHER SYSTEMS, Air Pollution Modeling and Its Application XII, Plenum press, New York.
- Yokouchi, Y., H.-J. Li, T. Machida, S. Aoki, and H. Akimoto (1999), Isoprene in the marine boundary layer (Southeast Asian Sea, eastern Indian Ocean, and Southern Ocean): Comparison with dimethyl sulfide and bromoform, J. Geophys. Res., 104(D7), 8067-8076.
- Zhang, X. Y., Y. Q. Wang, X. C. Zhang, W. Guo, and S. L. Gong, (2008) Carbonaceous aerosol composition over various regions of China during 2006 J. Geophys. Res., 113(D14111), doi:10.1029/2007JD00952.5.

東アジアから輸送される汚染大気中の炭素質エアロゾルの変動と発生源推定

島田 幸治郎¹, 高見 昭憲², 加藤 俊吾³, 梶井 克純³, 畠山 史郎¹

¹東京農工大学大学院 農学府

〒183-0057 東京都府中市幸町 3 - 5 - 8

²国立環境研究所

〒305-8506 茨城県つくば市小野川 16 - 2

³首都大学東京大学院 都市環境科学研究科

〒192-0397 東京都八王子南大沢 1 - 1

東アジアから東シナ海に長距離輸送される炭素質エアロゾルについて季節変化を調べ発生源及び起源推定を行った。EC、OC、PM_{2.5}重量濃度、O₃、COは沖縄県辺戸岬に設置されている国立環境研究所大気エアロゾル観測ステーションにて2004年から2008年まで観測を行った。EC (0.14–0.19 μg C/m³)、OC (0.62–0.82 μg C/m³)、PM_{2.5} (14.8–19.9 μg/m³)、O₃ (43–55 ppbv)、CO (183–221 ppbv) 濃度は春季、冬季に高く、一方でEC (0.03–0.08 μg C/m³)、OC (0.28–0.44 μg C/m³)、PM_{2.5} (9.85–14.8 μg/m³)、O₃ (14–23 ppbv)、CO (68–93 ppbv) 濃度は夏季に低い挙動を示していた。冬季には主に北西季節風、春季には移動性高気圧と寒冷前線によってアジア大陸から大気汚染物質が輸送される一方で、夏季は太平洋からの清浄な空気が辺戸岬に輸送された。後方流跡線で発生源判別したEC、OC濃度とエミッションデータの結果から、中国から輸送される炭素質エアロゾル濃度の寄与が高いことが考えられる。

次に炭素質エアロゾルのOC/EC比から起源推定を行った。OC/EC比は(5.7–8.0)春季、冬季に低く、一方でOC/EC比は(10.2–18.9)夏季に高い値を示した。このOC/EC比の季節変動は各成分濃度の季節変動と次のように説明できる。アジア大陸から輸送された炭素質エアロゾルは化石燃料燃焼起源の影響が強く、また、光化学酸化反応の影響が示唆される。さらに、後方流跡線で発生源判別したOCとEC関係とエミッションデータから算出したOC/EC比の結果から、中国国内でも炭素質エアロゾルを構成する物質の燃焼起源は異なっていることが考えられる。また、日本、韓国起源の汚染気塊においてはVOCからOCへの光化学酸化反応の影響が大きく、OCの割合が増加していた事が考えられる。