

奄美大島で春季に採取した大気エアロゾルの化学組成とその光学特性

¹⁾須藤重人・米村正一郎, ²⁾鶴田治雄・若林康雄・五藤大輔・中島映至

³⁾白砂裕一郎・平野耕一郎, ⁴⁾世良耕一郎, ⁵⁾二ツ川章二, ⁶⁾斉藤義弘, ⁷⁾矢吹正教

⁸⁾張代洲, ⁹⁾前田高尚, ¹⁰⁾青木一真, ¹¹⁾菊地信行, ¹²⁾片桐秀一郎・早坂忠裕, ¹³⁾高村民雄

¹⁴⁾田中ゆかり・小森大輔

¹⁾独立行政法人農業環境技術研究所 305-8604 茨城県つくば市観音台 3-1-3

²⁾東京大学気候システム研究センター 277-8568 千葉県柏市柏の葉 5-1-5

³⁾横浜市環境科学研究所 235-0012 横浜市磯子区滝頭 1-2-15

⁴⁾岩手医科大学サイクロトンセンター 020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢字留が森 348-58

⁵⁾(社)日本アイソトープ協会アイソトープ部 113-8941 東京都文京区本駒込 2-28-45

⁶⁾(社)日本アイソトープ協会滝沢研究所 020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢字留が森 348-58

⁷⁾国立極地研究所 173-8515 東京都板橋区加賀 1 丁目 9-10

⁸⁾熊本県立大学 862-8502 熊本市月出 3 丁目 1 番 100 号

⁹⁾産業技術総合研究所 305-8569 茨城県つくば市小野川 16-1

¹⁰⁾富山大学 930-8555 富山市五福 3190

¹¹⁾宇宙航空研究開発機構(EORC) 104-6023 東京都中央区晴海 1-8-10

¹²⁾総合地球環境学研究所 603-8047 京都市北区上賀茂本山 457 番地 4

¹³⁾千葉大環境リモートセンシング研究センター 263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

¹⁴⁾東京工業大学 226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259

1 はじめに

エアロゾルは大気中に浮遊している液体または固体の微粒子で、発生源は自然起源と人為起源に大別される。エアロゾルには多様な形態、多様な粒径(ナノ～ミクロン)、多様な組成があり、大気における挙動は、さまざまな環境影響(健康被害、視界、気候変動など)をもたらすが、地球温暖化の観点からも、気候影響(放射強制力)が現在注目されている。エアロゾルによる気候影響には直接効果(direct effect)と間接効果(indirect effect)といわれる2つの効果がある。直接効果はエアロゾルが太陽放射や赤外放射を吸収・散乱することにより地球大気の放射収支に影響を及ぼす効果であり、また、間接効果は、エアロゾルが雲の凝結核として働き雲粒数や雲粒の粒径分布が変化することで、雲の反射率や降水特性が変化する効果である。しかし、エアロゾルの放射強制力に対する科学的理解は、二酸化炭素などの直接の温室効果ガスと比較すると、不確実性が大きい。また、エアロゾルは大気中での滞留時間が短く、時間・空間的に大きく変動するため、直接効果、間接効果の評価を、地球規模だけでなく、広域でも、正確に求める必要がある。エアロゾルの光学的特性、特に単一散乱アルベド(SSA)を求める手法と

して、光学的観測と化学的観測とから、それぞれ独立に SSA が求められる。しかし、両者を定量的に比較した例はこれまでなかった。これら二つの手法は、それぞれ解決すべき問題点をもっているため、現在は、両者の手法を相互に比較し、より正確な SSA の値が得られるよう、検討を重ねている段階である。本研究では、化学的手法から求める SSA の精度を向上させるため、日本の南西諸島の奄美大島で春季に採取した大気中エアロゾルの化学成分分析に、PIXE 法を使用してエアロゾル中の微量元素成分の解析を行い、他の化学成分の分析結果も含めて、大気エアロゾルの化学組成を求め、SSA を計算した。特に、黄砂飛来時などに卓越する土壌粒子の分類には、土壌を特徴づける Si, Al, Fe をはじめとする微量元素分の含有比率に関する情報が必要であり、PIXE はこの点で非常に高精度な情報を提供しうるツールである。

2 測定方法

2.1 エアロゾル測定

2003 年の 3 月 16 日～4 月 15 日 (APEX-E3)、および 2005 年 3 月 7 日～3 月 25 日 (ABC-EAREX2005) に、奄美大島笠利町太陽が丘運動公園敷地内に 2000 年 12 月から設置されていた観測サイトにおいて、エアロゾル試料を外気から直接インパクター法採取装置により連続的に採取した。まず、直径 47mm のフィルタ (目的別に、フッ素樹脂処理ガラス繊維製、石英繊維製、ポリカーボネート製の 3 種類) を使用して、エアロゾルを 3 種類の粒径 ($d < 2.5 \mu\text{m}$, $2.5 \mu\text{m} < d < 10 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m} < d$) に分けて採取した (E5 期間ではさらに $d < 1 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m} < d < 2.5 \mu\text{m}$ に分けて 4 粒径)。これらの各試料につき、採取前後の重量を分解能 $2 \mu\text{g}$ の極微量用電子天秤によって計測した。元素状炭素と有機炭素成分は、IMPROVE 法による熱・光学的分析によりおこなった。可溶性イオンは、イオンクロマトグラフを用いて、硫酸、硝酸、アンモニウム、カリウム、ナトリウム等の陽・陰イオン成分分析を行った。微量元素については、PIXE 法により、無調整でサンプルホルダーに装着しビーム照射を行い、定量した。これらの化学成分データから、元素状炭素 (EC)、有機炭素 (OC)、硫酸アンモニウム、硝酸塩、海塩粒子および土壌粒子の 6 種類の化学組成を求めた。

2.2 光学観測

大気中エアロゾルの散乱係数 (σ_s) と吸収係数 (σ_a) は、千葉大学が、それぞれ、外気から採取管により室内に導入してマニフォールドから分配して、ネフェロメータ (IN: Integrating Nephelometer) と PSAP (Particle/Soot Absorption Photometer) で連続的に測定されたデータを使用した。

2.3 単一散乱アルベドの算出方法

単一散乱アルベド (SSA) は、光学観測と化学組成から、それぞれ独立な方法で求めた。光学観測で得られた σ_s と σ_a から、 $SSA_o = \sigma_s / (\sigma_s + \sigma_a)$ で求めた。なお、観測で求められた生データに、次の補正を行った。

(1) PSAP による吸収係数の過大評価を補正した再校正値¹⁾

(2) 2004 年 12 月に実測した、外気と室内の湿度補正および配管による粒径損失による IN の補正²⁾。

一方、化学組成からは、矢吹³⁾が開発したアルゴリズムを改良して、SSA_c を求めた。大気中のエアロゾルは、元素状炭素 (EC)、有機物粒子、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、海塩粒子および土壌粒子の 6 種類とし、エアロゾルの混合状態については、EC と硫酸アンモニウムについて考え、成分の異なる粒子が混在する外部混合と、EC と硫酸アンモニウムの総量の半分が混合核を形成する準内部混合を設定した。また、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウムおよび海塩粒子の水溶性粒子は、湿度による粒径や屈折率の変化を考慮した。

3 結果と考察

3.1 APEX-E3

3.1.1 エアロゾルの化学組成の特徴とその発生源推定

2003年3-4月に測定した、微小粒子($d < 2.5 \mu\text{m}$)および粗大粒子($2.5 \mu\text{m} < d < 10 \mu\text{m}$)の化学組成^{4,5)}を図1に示した。微小粒子の主要な成分は、硫酸アンモニウム、土壌粒子、有機物粒子、および元素状炭素粒子だったが、粗大粒子では、土壌粒子と海塩粒子が主要な成分だった。なお、硝酸塩は、微小粒子中には存在せず、粗大粒子中に見られた。微小粒子の高濃度(約 $20 \mu\text{g m}^{-3}$ < 重量濃度)は、期間中につきの4回、P1(3月25-27日)、P2(4月1日)、P3(4月8-10日)、P4(4月13-15日)に、測定された。また、粗大粒子もこれらの期間は、概ね高濃度だった。後方流跡線解析によれば、P1とP3の気塊は、中国北部の北京などの大都市や工業地帯を通過して、東シナ海海上から、奄美大島に到達したが、黄砂が日本上空を通過したP4時期の気塊は、図2に示すように、北京のさらに内陸部の砂漠地帯で上昇した気塊が、

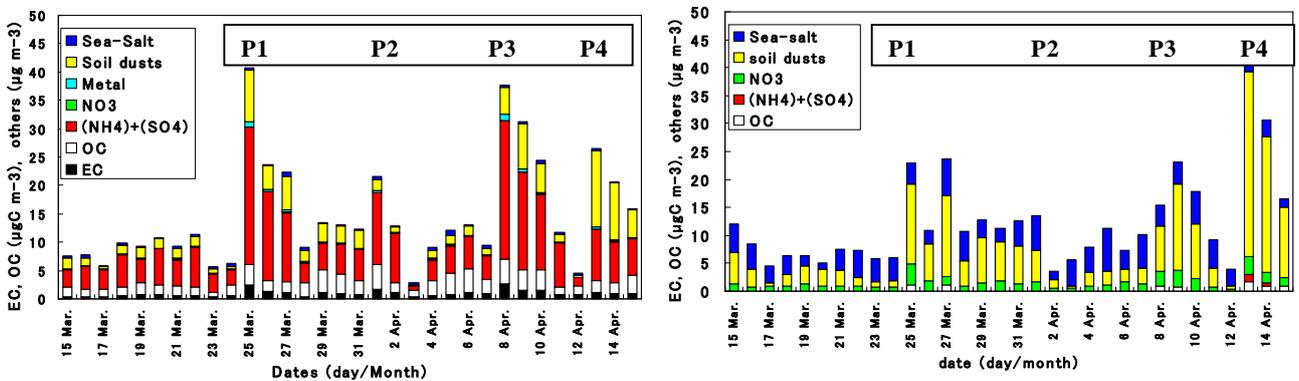


図1 E3期間中の微小粒子(左図)と粗大粒子(右図)の化学組成の経日変化(2003年3月15日-4月16日)

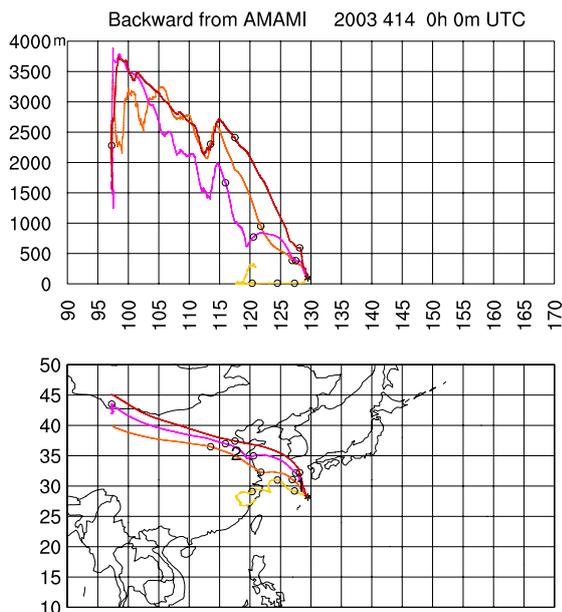


図2 2003年4月14日0時(UT)に奄美に到達した大気塊の後方流跡線解析

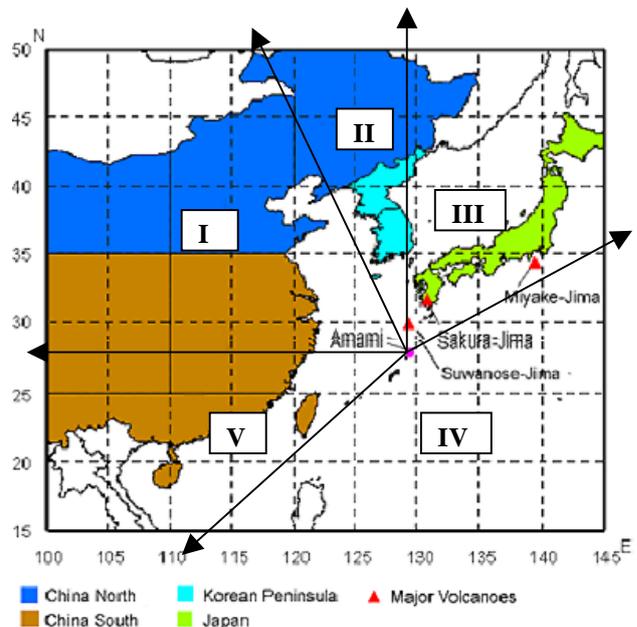


図3 奄美に到達した大気塊の輸送経路を5区分した風系の範囲

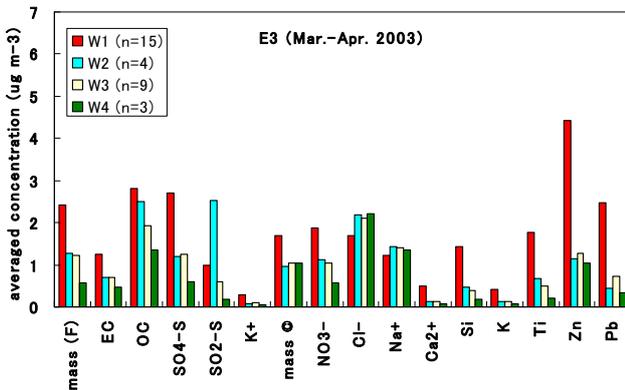


図4 4風系別の化学成分の平均濃度(W1: 中国北部, W2: 朝鮮半島, W3: 日本列島, W4: 太平洋)

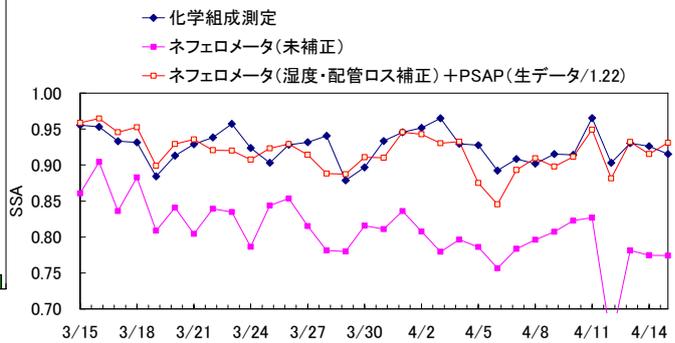


図5 化学組成と光学観測から求めたSSA (光学観測では未補正と補正済みSSAo)

北京や東シナ海上空を降下しながら奄美に到達した。これに対応して、ECは、P1, P2, P3のほうがP4よりも高く、一方P4では、微小粒子中でも土壌粒子のほうが硫酸アンモニウムもよりも高く、粗大粒子中では約80%が土壌粒子であり、黄砂による土壌粒子の影響を大きく受けていた。

そこで、測定期間中に奄美大島に到達した気塊がどこから輸送されてきたか、後方流跡線解析⁶⁾で求め、それらを、図3に示すように、W1(東シナ海, 中国北部沿岸域とその内陸部およびモンゴル共和国), W2(中国北東部, 朝鮮半島および火山), W3(日本列島および三宅島火山), W4(西太平洋)およびW5(中国南部と南シナ海)の5セクターに大別した。なお、前述したP1, P2, P3およびP4の時期は、すべてW1に含まれており、この期間中には、W5から奄美に到達した気塊はなかった。これら4つのセクター時の各成分の平均値を求め、図4に示した^{4, 5)}。各成分の特徴はつぎのとおりである。W1では、微小粒子及び粗大粒子の全重量濃度、EC, 硫酸アンモニウム, 硝酸塩, おもな微量元素の濃度が高く、中国北部の沿岸域からの燃焼起源物質, およびその内陸の砂漠地帯からの土壌粒子が、W1で最高だった。一方、OCは、W1とW2との濃度差は小さく、ECと異なっていた。なお、海塩粒子(Na⁺, Cl⁻)は、これら4つのセクター間で大きな差はなかったが、その原因は奄美大島が周囲を海に囲まれているためである。

3.1.2 単一散乱アルベドの二つの手法による推定と比較

未補正データと補正後のSSAoおよび化学組成から求めたSSAcとを図5に示した^{2, 7)}。光学観測から得られた未補正のSSAoは、0.75-0.90の範囲にあり、一方、化学組成から求めたSSAcは0.88-0.96だった。これらから、光学観測から求めた値の方が小さく、両者の対応する日におけるSSAの差は0.05-0.20の範囲だった。しかし、光学観測データの補正後のSSAoは0.85-0.96と大きくなり、SSAcとの差は、0.05以下と小さくなった。また、SSAcとSSAoが小さくなった日は比較的同一日であることが多かった。なお最小値は、SSAoは0.85(4月6日)、SSAcは0.88(3月29日)であった。しかし、黄砂が飛来した4月13-15日は、SSAoの未補正値は観測期間中の最小値を示したが、補正後のSSAoは0.92-0.93でSSAcとほぼ同じ値となった。また、ECが高かった3月25日や4月8日は両者とも0.90前後であった。なお、風系のちがいによるSSAの差は、あまり明確ではなかった。

3.2 ABC-EAREX2005

3.2.1 エアロゾルの化学組成の特徴と発生源推定

2005年3月に実施した観測から求めた微小粒子と粗大粒子の化学組成を、図6に示した^{8, 9)}。微小粒子($d < 2.5\mu\text{m}$), 粗大粒子($2.5 < d < 10\mu\text{m}$)とも3月11日, 17-18日および24日が $15\mu\text{g m}^{-3}$ と高濃度

であり、EC, OC, SO_4^{2-} および土壌粒子濃度が高くなった。しかし、汚染気塊が到達した時間帯は、E3時とくらべて短かったため、EC濃度は $1\mu\text{g m}^{-3}$ 以下と低かった。また、3月18日は日本に黄砂が飛来しており、奄美を含む九州地方で黄砂が観測された。後方流跡線解析によれば、3月11日と3月24日の汚染気塊は、中国北部の沿岸域から黄海と東シナ海を通過して、奄美に到達した(図3のW1)。なお3月17-18日は、図7に示すように、中国北部およびその内陸部の砂漠地帯からの気塊が到達し、APEX-E3期間の4月14日の流跡線とよく一致していた(図2)。

3.2.2 単一散乱アルベドの二つの手法による推定と比較

光学測定と化学組成から求めたSSAを図8に示した⁹⁾。光学測定からの未補正SSA_oは0.74-0.88だったが、APEX-E3で行った補正と同じ補正をした後のSSA_oは0.89-0.98と大きくなった。その結果、SSA_oとSSA_cとの差は、約0.04以内と小さくなり、風系の違いによる差はあまりなかったが、3月18-19日だけは、SSA_oが約0.05小さかった。これらから、黄砂飛来時のエアロゾルの混合状態は、EC, SO_4^{2-} , 土壌粒子も含めた複雑な混合状態を考慮する必要があると推測された。しかし、APEX-E3の黄砂飛来時(4月13-15日)には、両者の間にそのような大きな差は認められなかったため、今後は、SSAの計算手法の改良を検討するとともに、電子顕微鏡により粒子の混合状態を明らかにする必要がある。

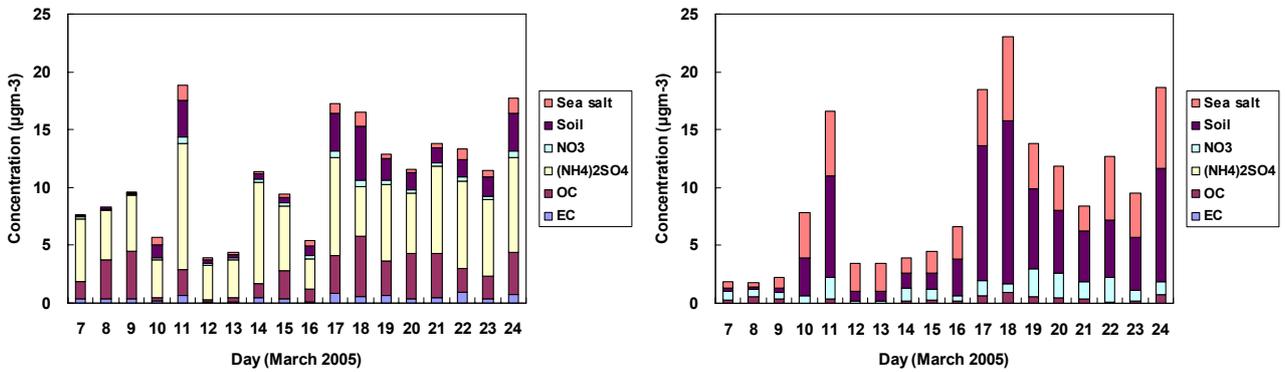


図6 ABC-EAREX2005 期間中の微小粒子(左, $d < 2.5\mu\text{m}$)と粗大粒子(右)の化学組成の経日変化(2006年3月7日-3月25日)

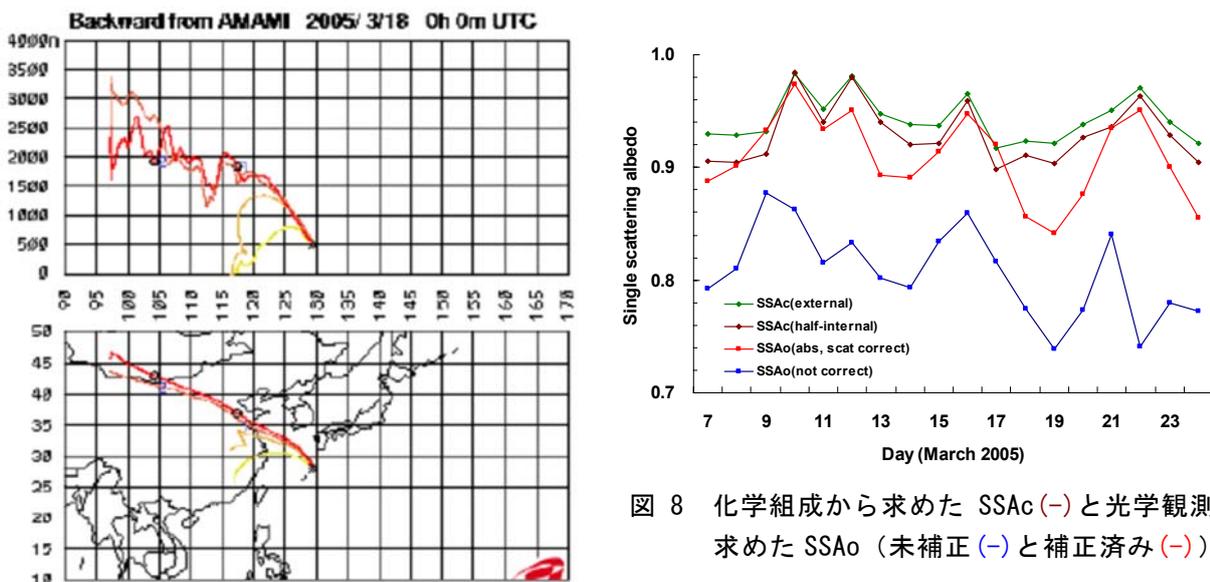


図7 2005年3月18日0時(UT)に奄美に到達した大気塊の後方流跡線解析

文 献

- 1) Bond, T.C., T.L. Anderson, and D. Campbell. 1999: Calibration and intercomparison of filter-based measurements of visible light absorption by aerosols, *Aerosols Science and Technology*, 30, 582-600.
- 2) 鶴田治雄・矢吹正教・高村民雄・中島映至, 2005 : APEX 総合観測期間中に奄美大島で測定した春季の大気エアロゾル : (3) 粒径別化学組成と光学測定から求めた単一散乱アルベドの比較, 2005 年度春季大会講演予稿集, 132
- 3) 矢吹正教, 2003 : 対流圏エアロゾルの光学パラメータ導出アルゴリズムの開発に関する研究, 千葉大学博士論文
- 4) Tsuruta, H., S. Sudo, S. Yonemura, Y. Shirasuna, K. Hirano, K. Sera, S. Futatsugawa, T. Maeda, N. Kaneyasu, N. Takeuchi, T. Takamura, and T. Nakajima, 2003: Characterization, Source Identification, and Optical Properties of Atmospheric Aerosols measured at Amami-Oshima, Southwest Japan, during Spring Seasons under the APEX Field Campaign Program, in *Findings and Current Problems in the Asian Particle Environmental Change Studies:2003*, by JST/CREST/APEX 2003 Interim Report, 21-40.
- 5) 太田幸雄・鶴田治雄, 2004 : 奄美大島・福江島・宮古島における大気エアロゾルの光学・化学特性, 「地球変動のメカニズム」戦略的創造研究推進事業 (CREST) 平成 11 年度採択課題研究終了報告書, 科学技術振興機構, 234-243
- 6) Maeda, T., M. Hayashi, R. Imasu and Z. Wang, 2001: A model analysis of transport of sulfur oxides in china and outflow to the sea, *Water Air and Soil Pollut.*, 130, 355-360
- 7) Tsuruta, H., T. Nakajima, S. Sudo, S. Yonemura, Y. Shirasuna, K. Hirano, T. Takamura, M. Yabuki, T. Maeda, K. Sera, and S. Futatsugawa, 2005: Chemical Characterization and Single Scattering Albedo of Atmospheric Aerosols measured at Amami-Oshima in the APEX Field Campaign Program, in *Proceedings of Fourth ADEC Workshop—Aeolian Dust Experiment on Climate Impact--*, 26-28 Jan., 2005, Nagasaki, Japan, 293-296
- 8) 鶴田治雄・須藤重人・米村正一郎・白砂裕一郎・平野耕一郎・世良耕一郎・二ツ川章二・張代洲・前田高尚・青木一真・菊地信行・片桐秀一郎・早坂忠裕・高村民雄・中島映至, 2005 : ABC-EAREX05 期間中における濟州島, 福江島, 奄美大島での大気エアロゾル中のEC/OC濃度, 2005年度秋季大会講演予稿集, 190
- 9) 若林康雄, 2006 : 地上直接観測による東アジア域のエアロゾル光学・化学特性に関する研究, 東京大学修士論文

Optical properties and chemical components of atmospheric aerosols observed at Amami-Oshima in the spring of 2003 and 2005

*¹S. Sudo, *¹S. Yonemura, *²H. Tsuruta, *²Y. Wakabayashi, *²D. Gotoh, *²T. Nakajima
*³Y. Shirasuna, *³K. Hirano, *⁴K. Sera, *⁵S. Futatsugawa, *⁶Y. Saitoh, *⁷M. Yabuki, *⁸D. Zhang
*⁹T. Maeda, *¹⁰K. Aoki, *¹¹N. Kikuchi, *¹²S. Katagiri, *¹²T. Hayasaka, *¹³T. Takamura
*¹⁴Y. Tanaka and *¹⁴D. Komori

*¹NIAES, 3-1-3 Kannondai, Tsukuba, Ibaraki 305-8604, Japan

*²CCSR, The University of Tokyo, 5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8568, Japan

*³Yokohama City Institute of Environmental Sciences, 1-2-15 Takigashira, Yokohama 235-0012, Japan

*⁴Cyclotron Research Center, Iwate Medical University, 348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0173, Japan

*⁵Japan Radioisotope Association, 2-28-45 Honkomagome, Bunkyo, Tokyo 113-8941, Japan

*⁶Takizawa Institute, Japan Radioisotope Association, 348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0173, Japan

*⁷National Institute of Polar Science, 1-9-10 Kaga, Itabashi, Tokyo 173-8515, Japan

*⁸Prefectural University of Kumamoto, 3-1-100 Tsukiide, Kumamoto, Kumamoto 862-8502, Japan

*⁹AIST, 16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, Japan

*¹⁰Toyama University, 3190 Gofuku, Toyama, Toyama 930-8555, Japan

*¹¹JAXA-EORC, 1-8-10 Harumi, Chuo, Tokyo 104-6023, Japan

*¹²RIHN, 457 Kamigamo-motoyama, Kita, Kyoto 603-8047, Japan

*¹³CeRES-Chiba University, 1-33 Yayoicho, Inage, Chiba Chiba, 263-8522, Japan

*¹⁴TITECH, 4259 Nagatsutacho, Midori, Yokohama 226-8503, Japan

Abstract

An intensive field program was performed to measure atmospheric aerosols at Amami-Oshima, southwest Japan, during 15 March-16 April 2003 (APEX-E3), and 7-25 March 2005 (ABC-EAREX2005) under the APEX and ABC-EAREX project, respectively. Chemical analysis of the collected aerosols with the three or four size ranges was made for elemental and organic carbons (EC/OC) by improved method, water soluble ions by ion chromatography, and trace elements by PIXE. For optical measurements, aerosol absorption coefficient and scattering coefficient were measured by a particle/soot absorption photometer and an integrating nephelometer, respectively. For further analysis of single scattering albedo (SSA), SSA_o was calculated after the correction for the scattering and absorption coefficient. On the other hand, SSA_c from chemical composition was also calculated by the six chemical components (EC, OC, (NH₄)₂SO₄, NO₃, sea-salt particles, and soil mineral dusts) obtained by chemical analysis of fine and coarse particles collected on the filter at the sampling site. Backward trajectory analysis was performed for identifying the source region of aerosols that arrived at the sampling site. The air masses arrived at Amami were divided into four wind sectors; W1) East coast of China and the inland area such as Mongolia, W2) Korean Peninsular and northeast China, W3) the Japan Islands, and W4) west Pacific Ocean. EC, OC, and (NH₄)₂SO₄ in fine particles (PM_{2.5}), and soil dusts in coarse particles were highest

in the W1 sector. The soil dusts were much higher in the period of dust storms than in the other periods. The SSAC was in a range of 0.88-0.98, much higher than the original SSAo. After the original SSAo was corrected, the difference between SSAC and SSAo became small (<0.05). However, the SSAo was lower than the SSAC when dust storms arrived at Amami on 18 March 2005, while it was nearly equal to the SSAo during the other dust storm event (13-15 April 2003).