

国立環境研究所特別研究報告

Report of Special Research from the National Institute for Environmental Studies, Japan

SR-95-2011

# 九州北部地域における光化学越境大気汚染の 実態解明のための前駆体観測とモデル解析

(特別研究)

Observational and modeling study of the high-ozone episode in northern Kyushu focused  
on the impact of ozone precursors

平成20～22年度

FY 2008～2010

NIES



独立行政法人 国立環境研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

<http://www.nies.go.jp/>

# 九州北部地域における光化学越境大気汚染の 実態解明のための前駆体観測とモデル解析

(特別研究)

Observational and modeling study of the high-ozone episode in northern Kyushu  
focused on the impact of ozone precursors

平成20～22年度

FY 2008～2010

特別研究「九州北部地域における光化学越境大気汚染の実態解明のための  
前駆体観測とモデル解析」

(期 間 平成20～22年度)

課題代表者：横内陽子

執 筆 者：横内陽子、高見昭憲、大原利真

編 者：横内陽子

## 序

本報告書は、平成20～22年度の3年間にわたって実施した特別研究「九州北部地域における光化学越境大気汚染の実態解明のための前駆体観測とモデル解析」の研究成果を取りまとめたものです。

光化学オキシダントは、工場や自動車の排気ガスなどに含まれる炭化水素と窒素酸化物の光化学反応によって発生するオゾンや他の酸化性物質を指し、1970年代に日本各地において深刻な健康問題を引き起こしました。その後、排気ガスの規制などが功を奏し、その発生数は減少していましたが、1985年頃から再び全国的に注意報発令数が増えています。2007年5月には、九州から西日本の広い範囲で高濃度の光化学オゾンが観測されて、大きな社会問題となりました。この原因として、中国で排出されたオゾン前駆物質の反応によって生成される光化学オゾンの越境輸送の影響が大きいことが示唆されています（国立環境研究所発行の「環境儀」33号等で紹介）。しかしながら、越境汚染については、観測も限られており、科学的に不明な点が多々あります。そこで、本研究では、光化学オゾン前駆物質である非メタン炭化水素類、窒素酸化物、および二次生成粒子の長期連続・集中観測をモデル解析と連携して実施しました。観測サイトとしては、ローカルな汚染が少なく、中国大陸の影響を観測するのに適した長崎県福江島を選びました。

その結果、中国からの越境汚染気塊中で光化学反応が進んでいることを如実に示す観測データが得られる一方、オゾンについては東アジア以外からの流入も多いことが分かりました。春季3～6月平均では中国からの推定寄与率は、オゾンが26%、エチレンが23%、粒子状硫酸塩が83%、窒素化合物が62%に上りました。最近環境基準が制定されたPM2.5に対しても越境汚染の影響が非常に大きいことが明らかになりました。さらに、中国における前駆物質排出インベントリの検証、大気汚染予報システムの検証も行い、今後の東アジアの大気環境管理に役立つ成果が得られました。

光化学越境汚染は、経済活動や気象変動などにも左右される複雑な現象です。今後、このような研究が一層進展し、我が国のオゾン汚染の悪化防止につながることを期待しています。

最後に、本研究の遂行にあたり、研究所内外の多くの方々のご協力とご支援をいただきました。ここに深く感謝いたします。

平成23年12月

独立行政法人 国立環境研究所

理事長 大垣 眞一郎



## 目 次

1	研究の目的と経緯	1
1.1	研究の背景と目的	1
1.2	研究の構成	4
2	研究の成果	5
2.1	研究手法	5
2.1.1	観測	5
2.1.2	モデル	6
2.2	オゾン・窒素酸化物・粒子状物質の観測と動態解析	8
2.2.1	窒素化合物、粒子状物質連続測定システムの構築	8
2.2.2	観測結果	8
2.2.3	高濃度オゾンおよび粒子状物質エピソードの解析	20
2.3	非メタン炭化水素の観測と動態解析	25
2.3.1	非メタン炭化水素 (NMHC) の測定法	25
2.3.2	観測結果	26
2.3.3	春季高濃度オゾンエピソード時のNMHCの特性	30
2.4	光化学越境大気汚染のモデル解析	34
2.4.1	モデルと通年観測結果の比較	34
2.4.2	地域別寄与率の評価	37
2.4.3	高濃度エピソードのモデル解析	38
2.5	まとめと今後の展望	40
[資料]		
I	研究の組織と研究課題の構成	41
1	研究の組織	41
2	研究課題と担当者	41
II	研究成果発表一覧	42
1	誌上发表	42
2	口頭発表	44



# 1 研究の目的と経緯

## 1.1 研究の背景と目的

わが国では全国的に光化学オキシダント (Ox) 濃度が上昇している。図 1 は日本全国の大気汚染常時測定局 (一般環境大気測定局のうちの継続測定局) で測定された光化学Oxの年平均濃度の経年変化を示す。光化学Oxは、1985~2007年度に0.27ppbv/年 (1%/年) の割合で上昇している。昼間 (9~16時) の平均濃度についてもほぼ同様である (0.30ppbv/年)。また光化学Ox注意報 (光化学Oxの濃度が120ppbvを継続して超えると判断される場合に発令される) の発令地域は徐々に増加し、2007年には28都府県と観測史上最大の数となり、汚染が広域化していることを示している。特に、2007年5月8日から9日にかけて、九州から西日本を中心とする広い範囲で光化学Ox注意報が発令され、近くに大きな発生源が無い九州北部の離島でも光化学オゾン (O<sub>3</sub>) が高濃度となり、大きな社会問題となった (例えば、大原ほか 2008)。同様の現象は、2006~2009年に毎年、発生している。さらに、山岳や島嶼のような清浄地域の観測地点でも、2000年から2005年の間に数ppbv~10ppbv程度のO<sub>3</sub>濃度の上昇が観測されている。とりわけ、長野県・八方尾根 (標高1850m) における春季 (3~5月) のO<sub>3</sub>濃度の上昇は著しく、1999~2006年において3ヶ月平均濃度が約1ppbv/年の割合で上昇している (Tanimoto 2009)。

このように光化学Ox濃度が上昇しているのに対して、その原因物質である窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) と非メタン炭化水素 (NMHC; 非メタンVOCと類似) についてみると、

NO<sub>x</sub> は1996年をピークに年を追って減少し、NMHCは1985年以降、低下している (図1)。即ち、原因物質が減少しているのに、O<sub>3</sub>濃度が上昇しているという奇妙な現象が起っていることになる。この原因には様々な可能性がある (大原・坂田 2003)。しかし、これまでに得られた、地上・衛星観測、化学輸送モデル、排出インベントリに基づく科学的知見を総合すると、日本全国のO<sub>3</sub>濃度の上昇は、大気汚染物質の排出量が急増しているアジア大陸からの越境輸送が主因であると考えられる。

アジア地域では、火力発電所・工場・自動車などによる化石燃料の燃焼、家庭での木炭燃焼、農業残燐物の屋外焼却、焼き畑、森林火災などの様々な発生源から、NO<sub>x</sub> やVOC、二酸化硫黄 (SO<sub>2</sub>) などの汚染物質が大量に大気中に放出されている。このような大気汚染物質の排出量は、燃料消費の増大に従って1980年代後半から急増しており、酸性雨、微小粒子や光化学O<sub>3</sub>などによる大気環境問題を引き起こしている。

図2は、アジア域排出インベントリ REAS (Regional Emission inventory in Asia) によって推計された、アジアにおけるNO<sub>x</sub> 排出量の1980~2005年の経年変化を示す (Ohara et al. 2007)。2000年におけるアジア全体のNO<sub>x</sub> 排出量は2,511万トンで、中国 (45%) とインド (19%) の排出量が非常に多く、最大の排出国である中国では、石炭火力発電所 (34%)、工場等の石炭燃焼 (25%)、自動車等の石油燃焼 (25%) が大きな割合を占める。1980年から2005年における変化に着目すると、NO<sub>x</sub> 排出量はア

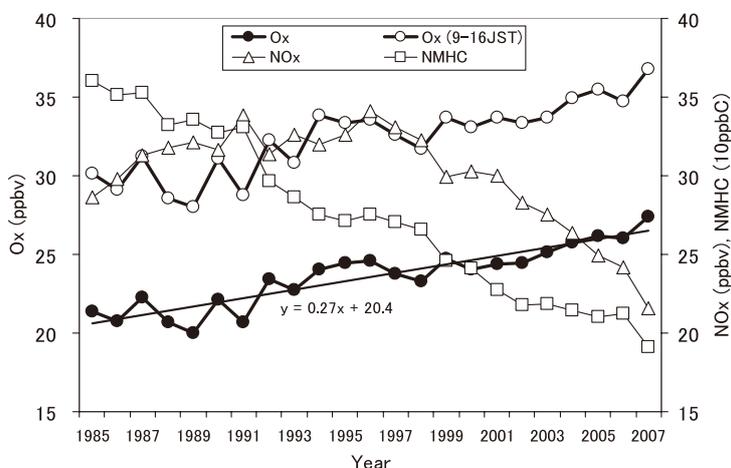


図1 全国の大気汚染常時測定局 (一般環境大気測定局; Ox 563局、NO<sub>x</sub> 543局、NMHC 114局) におけるOx、NO<sub>x</sub>、NMHCの年平均濃度の経年変化。図中の「Ox (9-16JST)」は9-16時 (日本時間) の昼間平均Ox濃度を示す。

アジア全体では3.3倍に増加し、中でも、中国における増加は5.0倍（平均変化率7%/年）と非常に大きく、特に、2000年以降は過去最高となっている（5年間で1.7倍）。このような最近の増加傾向は、他の排出量推計結果（Zhang et al. 2007）や衛星観測（Richter et al. 2005）においても同様に示されている。また、最新の衛星観測結果によると、中国北東部のNO<sub>x</sub>排出密度が高い地域におけるNO<sub>2</sub>カラム濃度（地上から上空までの鉛直平均濃度）は、2005～2008年に5±3%/年の上昇を示しており、NO<sub>x</sub>排出量が依然として増加し続けていることを示す（Irie et al. 2009）。一方、図には示さないが、1980年から2005年の間に、VOC排出量もアジア全体で2.4倍、中国では3.1倍に、また、硫酸塩粒子や酸性沈着物質の原因となるSO<sub>2</sub>排出量もアジア全体で2.7倍、中国では3.1倍に、それぞれ増加している。

大陸で排出されたNO<sub>x</sub>やVOCは光化学反応によってO<sub>3</sub>を生成し、それが長距離輸送され、アジア大陸の風下に位置する日本などに越境汚染を引き起こすと考えられ

る。対流圏化学輸送モデルの計算結果によると、地上O<sub>3</sub>の2000年4月平均濃度は、本州を含む日本海周辺地域の広い範囲で環境基準60ppbvを超過しており、そのうちの10-20%程度が中国・韓国起源であることが判明している（Tanimoto et al. 2005）。また、1980～2005年の排出インベントリ REAS を使用した四半世紀の東アジア大気質再現実験結果によると、日本の地上O<sub>3</sub>の年平均濃度は、この期間に約0.2ppbv/年の割合で上昇しており、図1で示される全国で観測された光化学O<sub>x</sub>の結果とほぼ一致する（Ohara et al. 2008）。また、中国のNO<sub>x</sub>排出量の増加に従って日本の地上O<sub>3</sub>濃度も上昇し、日本上空のO<sub>3</sub>年平均濃度に占める中国寄与率は、1980年の6%から2003年の11%まで約2倍に増加している。更に、地球全体を対象としたシミュレーション結果によると、日本上空のO<sub>3</sub>濃度のうち、春季には約12%、夏季には約10%が中国起源であることが示されている（Nagashima et al. 2010）。これらのことから、中国国内の排出量の増加によって生成されるO<sub>3</sub>が増加し、これが日本に越境輸送された結果、

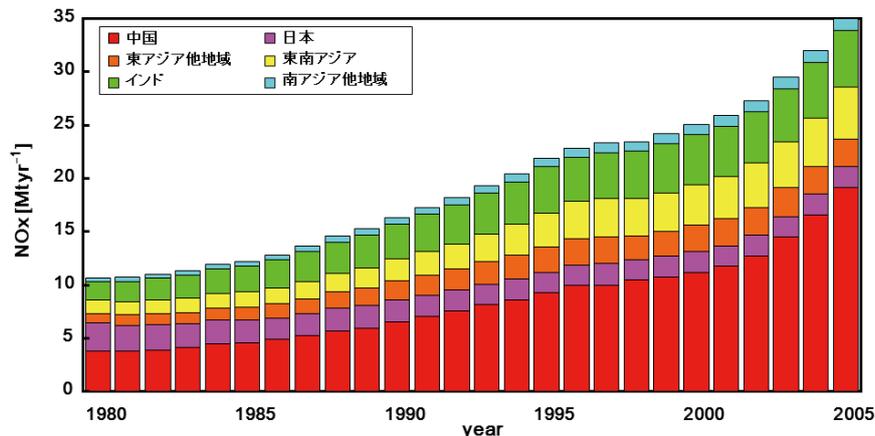


図2 アジアにおけるNO<sub>x</sub>排出量の1980～2005年の変化。

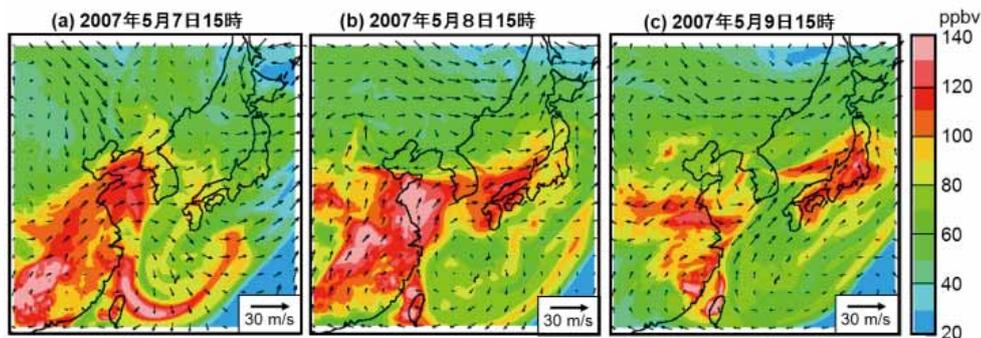


図3 2007年5月7～9日における地表面から500mまでの平均オゾン濃度と平均風の時間変化（シミュレーション結果）。図中の“H”は当日9時における東シナ海上の移動性高気圧の中心位置、矢印は風ベクトル（風向と風速）を示す。

日本の地上O<sub>3</sub>濃度が上昇していると考えられる。

光化学O<sub>x</sub>が全国的に高濃度となった2007年5月上旬の地上O<sub>3</sub>濃度分布のシミュレーション計算結果を図3に示す(大原ら2008)。この図において、東シナ海に位置する高気圧の北側の西風で、中国東岸から流れ出した汚染気塊が、朝鮮半島南部を経て、九州北部から東日本の広い範囲に高濃度のO<sub>3</sub>域を形成する様子が表現されている。80ppbv以上の高濃度O<sub>3</sub>を含む気塊は東西500km以上の大規模なもので、中国国内の汚染物質のみでなく、韓国や日本国内の影響も受けている。そのうち、中国の影響割合は地域と期間によって異なるが、北日本を除くと25~45%と見積もられる。なお、2007年の4月から5月には、九州北部地方でO<sub>3</sub>が100ppbvを超える高濃度エピソードが5回程度発生し、そのいずれにおいても越境汚染影響が大きかった(板橋ら2009)。今後も同様な高濃度オゾンが発生する危険性が高く、また、わが国全体のオゾン汚染の悪化に関わってくる可能性も指摘されている。

このように日本の大気質は、中国を始めとする他国からの越境汚染の影響を強く受けていることが明らかにされている。しかし、未知の問題・課題が多く、また、国際的な共通理解も充分には得られてないことから、引き続き、越境大気汚染に関する科学的な知見を集積することが重要である。特に、これまで技術的な問題などによって十分に行われていないNMHC及びNO<sub>x</sub>の連続観測をモデルと連携して実施することが必要である。そこで、本研究では、アジア大陸の影響を検出しやすい長崎県福江島をフィールドに設定し、オゾンとその前駆物質であるNMHC及びNO<sub>x</sub>、さらに光化学反応によって生成される粒子状物質の観測とモデル解析を実施して、(1)東アジアから九州北部への光化学オゾン前駆物質の輸送実態の解明、(2)九州北部地域に発生した光化学大気汚染エピソードの実態の解明、(3)大気汚染予測システムの検証と改良を目指す。

#### 参考文献

板橋秀一, 弓本桂也, 鶴野伊津志, 大原利真, 黒川純一, 清水厚, 山本重一, 大石興弘, 岩本真二 (2009) 2007年春季に発生した東アジア域スケールの広域的越境汚染の化学輸送モデルCMAQによる解析, 大気環境学会誌 44:175-185

Irie H, Kanaya Y, Takashima H, Gleason JF, Wang Z (2009)

Characterization of OMI tropospheric NO<sub>2</sub> measurements in East Asia based on a robust validation comparison. SOLA 5:117-120

Nagashima T, Ohara T, Sudo K, Akimoto H (2010) The relative importance of various source regions on East Asian surface ozone. Atmospheric Chemistry and Physics Discussion 10: 9077-9120

大原利真, 坂田智之 (2003) 光化学オキシダントの全国的な経年変動に関する研究, 大気環境学会誌 38:47-54

Ohara T, Akimoto H, Kurokawa J, Horii N, Yamaji K, Yan X, Hayasaka T (2007) An Asian emission inventory of anthropogenic emission sources for the period 1980-2020. Atmospheric Chemistry and Physics 7:4419-4444

大原利真, 鶴野伊津志, 黒川純一, 早崎将光, 清水厚 (2008) 2007年5月8、9日に発生した広域的な光化学オゾン汚染—オーバービュー—, 大気環境学会誌 43:198-208

Ohara T, Yamaji K, Uno I, Tanimoto H, Sugata S, Nagashima T, Kurokawa J, Horii N, Akimoto H (2008) Long-term simulations of surface ozone in East Asia during 1980-2020 with CMAQ. In: Borrego C, Miranda AI (eds) NATO Science for peace and security series - C: Environmental Security, Air Pollution Modelling and its Application XIX. Springer, pp 136-144

Richter A, Burrows JP, Nüß H, Granier C, Niemeier U (2005) Increase in tropospheric nitrogen dioxide over China observed from space. Nature 437:129-132 doi:10.1038/nature04092

Tanimoto H, Sawa Y, Matsueda H, Uno I, Ohara T, Yamaji K, Kurokawa J, Yonemura S (2005) Significant latitudinal gradient in the surface ozone spring maximum over East Asia. Geophysical Research Letter 32:L21805 doi:10.1029/2005GL023514

Tanimoto H (2009) Increase in springtime tropospheric ozone at a mountainous site in Japan for the period 1998-2006. Atmospheric Environment 43:1358-1363

Zhang Q, Streets DG, He K, Wang Y, Richter A, Burrows JP, Uno I, Jang CJ, Chen D, Yao Z, Lei Y (2007) NO<sub>x</sub> emission trends for China, 1995-2004: The view from the ground and the view from space. Journal of Geophysical Research 112:D22306 doi:10.1029/2007JD008684

## 1.2 研究の構成

本研究では、光化学オゾン前駆物質の系統的な観測とモデルの連携によって、光化学オゾンエピソードの実態解明を進める。そのために、以下の3つのサブテーマを設定して研究を進めた。

### (1) 光化学オゾン前駆物質の高精度測定システムの構築

福江島における光化学オゾン前駆物質（非メタン炭化水素と窒素酸化物）観測のためのシステムを構築した。

非メタン炭化水素については、既に開発した自動連続測定システム（C2～C7対応）に、カラムスイッチング機能を付加して、測定対象をC2～C10炭化水素に拡張した。大気濃縮装置、ガスクロマトグラフ、水素ガス発生装置などの全ての動作を自動化し、インターネットを介したりリモート制御を可能にした。窒素酸化物については、既存のNO<sub>x</sub>計のインレットにモリブデンコンバータを付加し、全窒素酸化物（NO<sub>y</sub>）を測定できる装置を作製した。またインパクターを用いてガス状・粒子状別の観測を可能にした。

### (2) 福江島における通年および春季集中観測

越境汚染による高濃度オゾンが観測されている長崎県福江島においてオゾンおよび光化学オゾン前駆物質の通年・集中観測を実施した。福江島は九州北部西端に位置し大陸からの輸送を観測するのに適している。観測サイト

の周囲は民家も少なく人為起源汚染の発生源は少ない。

非メタン炭化水素については光化学反応性の高いオレフィン類、芳香族類を含む20成分の毎時間測定を継続した。窒素酸化物についてもNO<sub>y</sub>計により日変動、季節変動データを得ると共に、4～5月の集中観測ではエアロゾル質量分析計を導入し、高い時間分解能で粒子状の硝酸塩や有機物の観測を行った。また、オゾンゾンデによるオゾンの鉛直分布を観測したほか、他機関との研究協力（農環研米村氏、長崎県ほか）により、福江島周辺におけるオゾン、CO、SO<sub>2</sub>のデータを入手した。

観測結果を基に、東アジアから長距離輸送によってわが国に持ち込まれるオゾン前駆物質の実態、九州北部における大気質への影響を評価した。特に、光化学大気汚染エピソード時の前駆物質や粒子状物質の変動の詳細を明らかにした。

### (3) モデル解析等による実態解明と予報システムの検証・改良

福江観測期間を対象にして、東アジアスケールの化学輸送モデルによるシミュレーション計算を実施し、福江の観測データを使用して検証するとともに、日本、中国、韓国の各地域を対象とした排出量感度実験を実施し、各地域からの大気汚染物質濃度の寄与率を評価した。更に、NMHC成分毎に観測濃度とモデル濃度を比較することにより、NMHC排出インベントリの妥当性を評価した。

## 2 研究の成果

### 2.1 研究手法

#### 2.1.1 観測

長崎県福江島大気観測施設 (128.7° E、32.8° N) に観測サイトを設置し観測を行った。その位置、観測サイトの写真を図 4 と写真 1 に示す。福江島は九州北部西端に位置し、中国大陸との間には東シナ海があり大陸からの物質輸送の影響を観測するには適している。観測サイトの周囲は民家も少なく人為起源汚染の発生源は少ない。本特別研究ではオゾンおよび二次粒子とその前駆体の観測を行うことを目的としているので、観測項目としては、オゾン、窒素酸化物など窒素化合物 (NO<sub>x</sub>、NO<sub>y</sub>)、非メタン炭化水素 (Non-methane Hydrocarbons, NMHC) および硫酸塩、硝酸塩、有機物など二次生成する粒子を主な測定対象とした。NO<sub>y</sub>、NMHC の観測システムについてはそれぞれ 2.2.1、2.3.1 で説明する。

ここでは、オゾン、エアロゾル質量分析計による微小粒子の測定について説明する。オゾンの測定は Thermo 製の大気微量化学種測定用オゾン計 (49C) を用いた。精度管理のため年に一度 (8 月から 9 月にかけて) 日本サーモ社にメンテナンスと較正を依頼し、同社が所有する二次標準機器 (NIST を一次標準としたときの二次標準という意味) を用いて較正を行った。窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) については Thermo 製の大気微量化学種測定用 NO<sub>x</sub> 計 (42C) を用いて測定した。これは、現地において濃度既知の一酸化窒素 (NO) と希釈器を用いて数カ月一度較正を行った。このほか一酸化炭素 (CO) については、同じ敷地内にある千葉大学の観測施設にある Thermo 製の大気微量化学種測定用 CO 計 (48C) のデータを用いた。これらガス状物質については、地面から約 3 m のところにインレットを設置し、テフロンチューブを用いて室内に引き込み、装置に大気を導入した。

粒子状物質の化学組成はエアロダイナ社製の四重極型エアロゾル質量分析計 (Aerosol mass spectrometer: Q-AMS) を用いて測定した。装置の概要を図 5 に示す。測定原理は、大気中の粒子をエアロダイナミックレンズでガスと粒子に分離するとともに粒子ビームを生成し、粒子ビームがヒータに衝突することで物質は蒸発し分子となり、その分子を四重極質量分析計で分析し、化学種の濃度を測定している。この観測では蒸発器の温度設定を 600 °C とした。エアロダイナミックレンズの特性により

Q-AMS は PM<sub>1</sub> 程度の粒子を測定しており、主に人為起源由来のサルフェート (SO<sub>4</sub>)、ナイトレート (NO<sub>3</sub>)、アンモニウム (NH<sub>4</sub>)、クロライド (Cl<sub>l</sub>)、有機物 (Org) を測定している。較正は硝酸アンモニウムの直径 350 nm の粒子を用いて行った。データの解析については既存のソフトを用いた (Allan et al. 2003a,b, 2004, Jimenez et al. 2003) Q-AMS の詳細については既出の論文を参照のこと (Jayne et al. 2000, Takami et al. 2005, 2007)。Q-AMS のインレットも地面から 3 m の位置に設置し、ステンレス製の配管入口に PM<sub>2.5</sub> サイクロン (URG 製) を設置して粗大粒子をカットした。

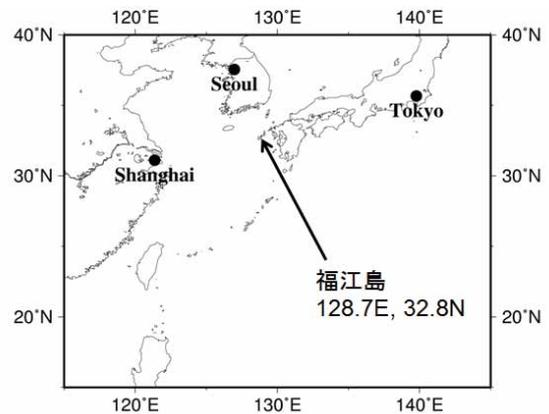


図 4 福江島の位置



写真 1 福江観測施設の全景

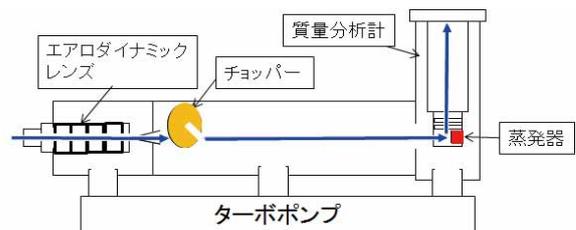


図 5 エアロゾル質量分析計の模式図

気象要素は Vaisala WXT520 を用いて測定した。測定項目は風向、風速、気温、相対湿度、気圧、降雨強度である。観測期間は、オゾン、NO<sub>x</sub>、COは2008年11月から、NO<sub>y</sub>は2009年3月から現在まで継続している。またQ-AMSの観測は2009年3-5月、2010年12月に観測を行った。

## 2.1.2 モデル

### 2.1.2.1 シミュレーションモデル

本研究では、東アジアスケールの広域越境大気汚染をシミュレートするために、地域気象モデルと化学輸送モデルを連携したモデリングシステム（鶴野ら、2005; Yamaji et al., 2006）を用いた。

#### 2.1.2.1.1 地域気象モデル (RAMS)

本システムでは、領域気象モデルとしてRAMS 4.4を使用した。RAMSは、コロラド州立大学で圧縮性非静力学方程式をベースに開発され、3次元の気象成分（温度、水蒸気、風速、風向、降水、雲など）の時間変化をシミュレートする事が可能な領域気象モデルである（Pielke et al., 1992）。計算時に指定可能なオプションに対する設定は、基本的に鶴野ら（2005）に従った。

#### 2.1.2.1.2 化学輸送モデル (CMAQ)

化学輸送モデルには、米国環境保護庁（EPA）によって開発された化学物質輸送モデル CMAQ（Community Multiscale Air Quality model; Byun and Schere, 2006）バージョン4.4を用いた。本研究で使用した計算オプションは

鶴野ら（2005）とほぼ同様であり、気層反応系には SAPRC-99（Statewide Air Pollution Research Center, Version 99; Cater, 2000）、反応ソルバーには EBI（Euler Backward Iterative）、エアロゾルモジュールには AERO3を用いた。また、ガス状物質の乾性沈着速度は3種類の抵抗和（動力学抵抗+分子粘性抵抗+表面抵抗）の逆数（Wesely, 1989）として計算した。一方、エアロゾルの乾性沈着速度はエアロゾル RPM（Binkowski and Shankar, 1995）を使用して計算した。エアロゾルの乾性沈着速度は、動力学抵抗、分子粘性抵抗及び重力沈降が考慮され、粒径モード別に乾性沈着速度が計算される。

#### 2.1.2.2 計算条件

図6は、モデルの計算領域と計算条件を示す。シミュレーション期間は、集中観測期間を含む2009年1月1日から2010年9月15日までとした。

##### 2.1.2.2.1 RAMS

RAMSの計算領域は、北緯25°、東経115°を計算中心とし、水平方向は80×80kmメッシュで100×90グリッド、鉛直方向21層（最高高度約23km）である。RAMSの初期値・境界値には、NCEP/NCAR（National Centers for Environmental Prediction/ National Center for Atmospheric Research）の2.5°×2.5°、6時間間隔の客観解析データを用いた。

##### 2.1.2.2.2 CMAQ

CMAQの計算領域は、北緯25°、東経115°を計算中心と

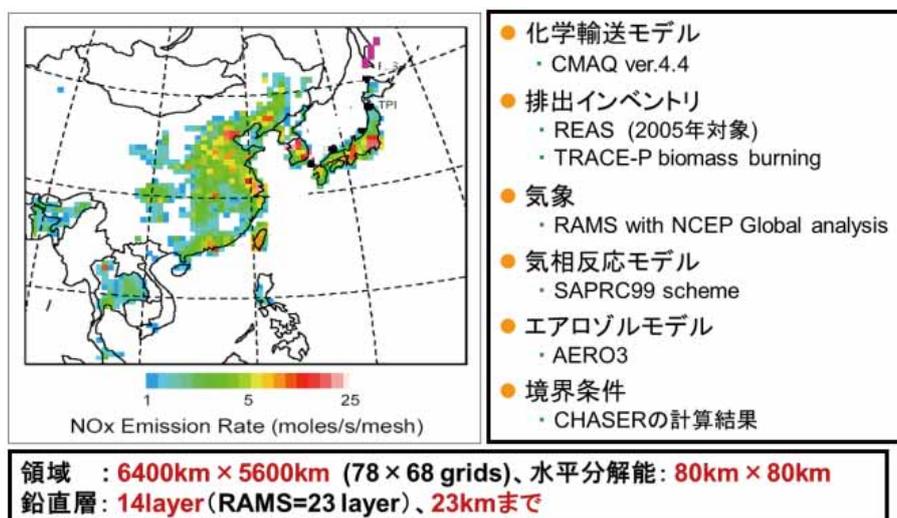


図6 本研究で用いたモデリングシステムの概要

し、水平方向は80×80kmメッシュで78×68グリッド、鉛直方向14層（最高高度約23km）である。CMAQの初期条件・境界条件には、全球化学気候モデル CHASER (CHemical AGCM for Study of atmospheric Environment and Radiative forcing ; Sudo et al., 2002) で計算された月平均濃度を使用した。

人為起源排出量にはアジア域エミッション・インベントリ REAS (Emission Regional Emission inventory in Asia) バージョン1.1 (Ohara et al., 2007) の2005年データを、バイオマス燃焼と火山の排出量データには Streets et al. (2003) を、植物起源NMVOCにはGuenther et al. (1995) による月別発生量を、それぞれ使用した。なお、排出高度は燃料燃焼発生源（面源）と植物起源NMVOCは高度550m以下、火山は高度700~2600m、バイオマス燃焼発生源は高度1000m以下でそれぞれ鉛直一様に与えた。また大規模火力発電所の排出高度には有効煙突高度を考慮して高度350mを中心とする鉛直分布を設定した。

また、再現実験とともに、ゼロエミッション法にて中国、韓国、日本及びその他の発生源地域別構成比を評価した。

#### 参考文献

- BinKowski F. S., and U. Shankar (1995) The regional particulate model 1. Model description and preliminary result, *J. Geophys. Res.*, 109, D12, 26191-26209
- Byun, D. W., and Schere, K. L. (2006) Review of the governing equations, computational algorithms, and other components of the Model-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) modeling system, *Applied Mechanics Reviews*, 59, 51-77
- Carter, WPL. (2000) Documentation of the SAPRC-99 chemical mechanism for VOC reactivity assessment, Final report to California Air Resource Board, Contract No. 92-329 and 95-308
- Guenther, A., C.N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor and P. Zimmerman (1995) A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.* 100:8873-8892
- Ohara, T., H. Akimoto, J. Kurokawa, N. Horii, K. Yamaji, X. Yan, and T. Hayasaka (2007), An Asian emission inventory of anthropogenic emission sources for the period 1980-2020, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4,419-4,444
- Pielke, R.A., W.R. Cotton, R.L. Walko, C.J. Tremback, W.A. Lyons, L.D. Grasso, M.E. Nicholls, M.D. Moran, D.A. Wesley, T.J. Lee, and J.H. Copeland (1992) A comprehensive meteorological modeling system -RAMS, *Meteorol. Atmos. Phys.* 49:69-91
- Sudo, K., M. Takahashi, and H. Akimoto (2002) CHASER: A global chemical model of the troposphere - 1. Model description, *J. Geophys. Res.*, 107, 4339, doi:10.1029/2001JD001113
- Streets, D.G., T.C. Bond, G.R. Carmichael, S.D. Fernandes, Q. Fu, D. He, Z. Klimont, S.M. Nelson, N.Y. Tsai, M.Q. Wang, J.-H. Woo, and K.F. Yarber (2003) An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000, *J. Geophys. Res.*, 108, 8809, doi: 10.1029/2002JD003093
- 鶴野伊津志, 大原利眞, 菅田誠治, 黒川純一, 古橋規尊, 山地一代, 谷本直隆, 弓本桂也, 植松光夫 (2005) RAMS/CMAQの連携システムによるアジア域の物質輸送シミュレーションシステムの構築, *大気環境学会誌*, 40:137-147
- Wesely, M. L.(1989) Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models, *Atmos. Environ.*, 23:1293-1304
- Yamaji, K., T. Ohara, I. Uno, H. Tanimoto, J. Kurokawa, and H. Akimoto (2006), Analysis of the seasonal variation of ozone in the boundary layer in East Asia using the Community Multi-scale Air Quality model: What controls surface ozone levels over Japan ?, *Atmos. Environ.*, 40, 1,856-1,868

## 2.2 オゾン・窒素化合物・粒子状物質の観測と動態解析

### 2.2.1 窒素化合物、粒子状物質連続測定システムの構築

本研究ではまず、NO<sub>y</sub>、全硝酸（TN）計を構築し、2008年11月より観測を始めた。装置の概要を図7に示す。本装置はスクラバー差量／化学発光法 [Sadanaga et al., 2008a, 2008b; Yuba et al., 2010] を基としている。具体的には、Ch. 1のNO<sub>y</sub>モードでNO<sub>y</sub>濃度を測定、Ch. 2のNO<sub>y</sub>-TNモードでNO<sub>y</sub>-TN濃度を測定、両モードの差分をとることにより、TN濃度を求めた。Ch. 1では、大気導入口の直後に598 Kに加熱されたモリブデン還元触媒を設け、そこでNO<sub>y</sub>をNOに還元、その後市販の化学発光式NO<sub>x</sub>計により、その濃度を測定することでNO<sub>y</sub>濃度を得た。Ch. 2では、モリブデン還元触媒の前段にPTFEフィルター、内壁にNaClを塗布した環状デニューダーを設け、粒子およびガス状硝酸を除去した大気を同様にMo還元触媒に導入し、NO<sub>y</sub>-TN濃度として測定した。なお、Mo還元触媒の保証期間は1年間であるが、Ch. 1においては粒子も含めてMo還元触媒に導入するため、寿命が短くなる。そのため、Ch. 1については3ヶ月に1度現地へ赴き、触媒の交換を行った。Ch. 2についてはMo還元触媒の前段にテフロンフィルターが設けられており、通常より寿命が短くなる心配はないため、1年に1度の頻度で触媒を交換した。

一方、本研究では確度の高いNO<sub>x</sub>濃度を連続観測するために、紫外発光ダイオード（LED）を用いたNO<sub>2</sub>光解離変換器を構築し、2010年3月よりNO<sub>x</sub>の連続観測を始めた [Sadanaga et al., 2010]。装置の概要を図8に示す。

本装置はCh. 3のNOモードおよび、Ch. 4のNO<sub>x</sub>モード

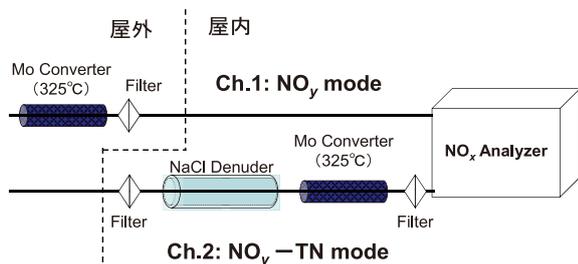


図7 NO<sub>y</sub>、全硝酸（TN）計の概略図



図8 NO<sub>x</sub>計の概略図。

で構成されている。大気をまずテフロンフィルターに通し、粒子を除去した後、Ch. 3とCh. 4に分けた。Ch. 3では大気を直接市販のNO<sub>x</sub>計に導入し、NO濃度を測定した。Ch. 4では光解離変換器に導入し、その中でNO<sub>2</sub>をNOに光解離した後、市販のNO<sub>x</sub>計に導入した。Ch. 3とCh. 4で得られたシグナルから、NOおよびNO<sub>2</sub>濃度を得た。なお、光解離変換器では亜硝酸の干渉が懸念されるが、実験的に亜硝酸の干渉を調べたところ、NO<sub>2</sub>濃度に対して3%未満と見積もられた。なお、連続観測においては、紫外LEDの出力の低下による変換効率の減少が懸念されるが、観測を始めた2010年3月から現在まで、変換効率の低下は確認されなかった。

### 2.2.2 観測結果

#### 2.2.2.1 オゾンの観測結果

##### 2.2.2.1.1 地上で観測されたオゾン濃度

##### 年変動・季節変動

先に述べたとおり、我々のオゾン観測では毎年夏（8月あるいは9月）測定機を一ヶ月ほどかけメンテナンスしており、毎年夏に一月ほどのデータ欠損の月がある。データ解析の便宜上、メンテナンス後の測定再開からメンテナンス前の測定終了までを一観測期間とする。また、オゾン計はほぼ1年間フル稼働させており、汚れなどの付着により観測末期までに最大で15%ほど感度が落ちていることがこれまでメンテナンスで判明している。以下のデータは上記の感度減衰の補正を行っていない。

2008年11月19日から2011年7月31日まで地表で観測された5分ごとのオゾン濃度の時系列変動を図9に示す。各期間で観測されたオゾン濃度の年平均値（±標準偏差）はそれぞれ43ppb ± 16ppb、45ppb ± 13ppb、41ppb ± 13ppbで経年変化は見られなかった。季節変動の傾向としては、毎年秋（10月-11月）と春（3月から5月にかけて）に濃度が全体的に高くなり、冬（12月と1月）と夏（6月から7月）に低くなる傾向が見られた。月別平均値を見ると（図10）毎年4月に月平均が最大（53ppb ~ 65ppb）となり、7月に最小（19ppb ~ 26ppb）となる。2002年~2004年に沖縄本島辺戸岬で観測されたオゾン濃度の変動と比較すると（Suthawaree et al., 2008）ほぼ同様の季節変動パターンを示すことがわかった。この周期は晩春や初秋の光量が十分ある時期にアジアモンスーンと呼ばれる大陸から大気塊が太平洋側に流れ込む西高東低の気圧配置が重なり、大陸で放出された揮発性有機

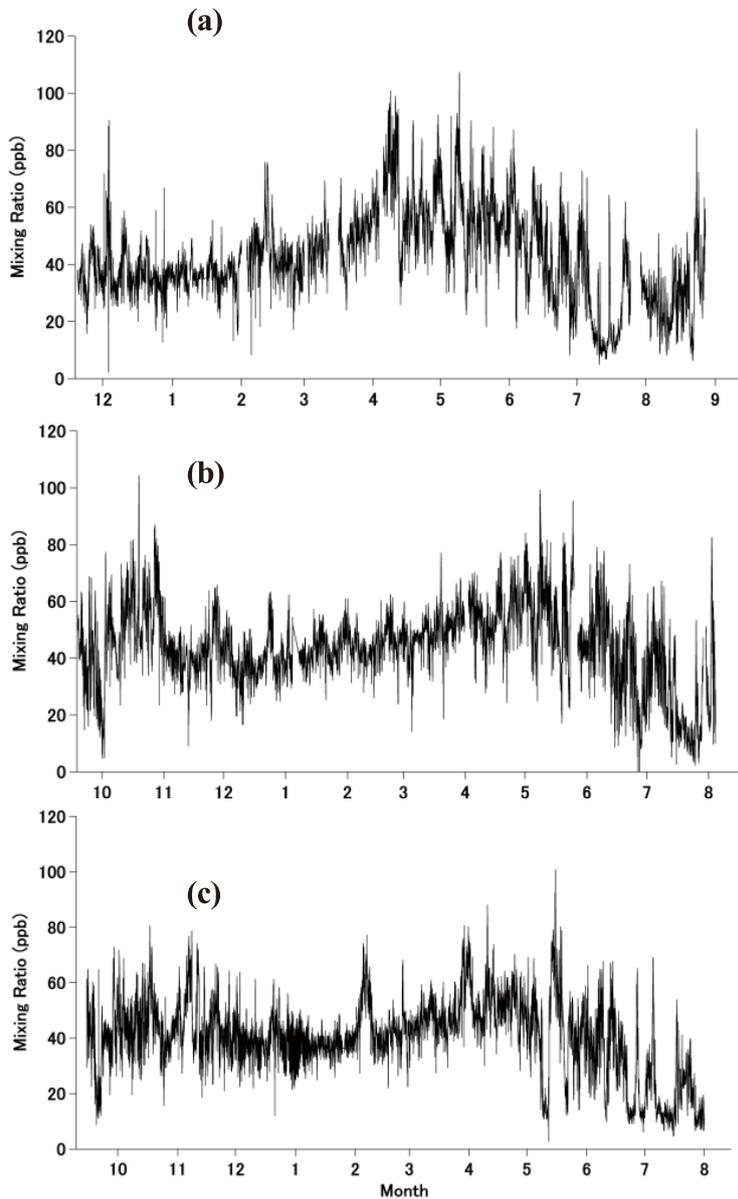


図9 福江観測所で観測されたオゾン濃度の時系列変動 (a) 2008年11月19日から2009年8月27日までの期間、(b) 2009年9月16日から2010年8月3日までの期間、(c) 2010年9月14日から2011年7月31日までの期間。

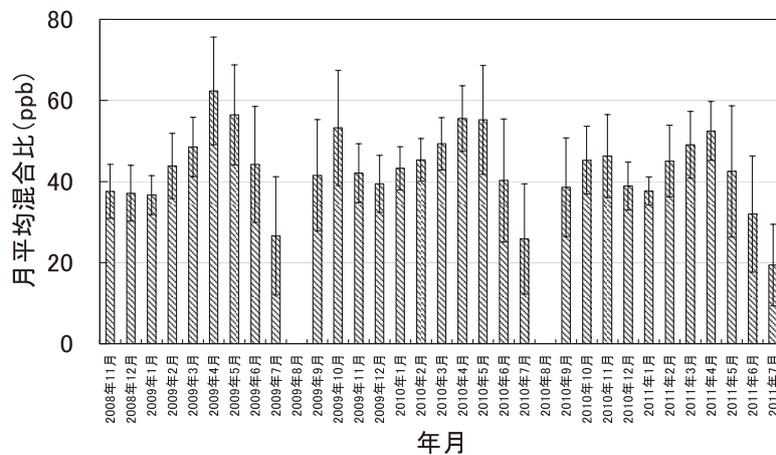


図10 2008年12月から2011年7月までに福江島で観測されたオゾン濃度の月平均濃度。誤差のバーは平均からの変動係数を示す。

化合物やNO<sub>x</sub>などの前駆体物質が輸送途中で反応し、オゾンなどの二次汚染物質を生成しているからだと考えられる。月平均値を先の文献値と比較すると、福江島での観測値が春季のデータで10ppbほど高く、最小となる夏季ではほぼ同じであった。これは福江島のほうが辺戸岬より直接的にオゾンの影響を受けていることを示唆して

いる。

### 高濃度エピソードと大気塊の軌跡

越境汚染の影響の可能性を検証するため、高い濃度が観測された期間の後方流跡線の解析を行った。

まず高濃度のエピソードであるが、ここでは60ppb以

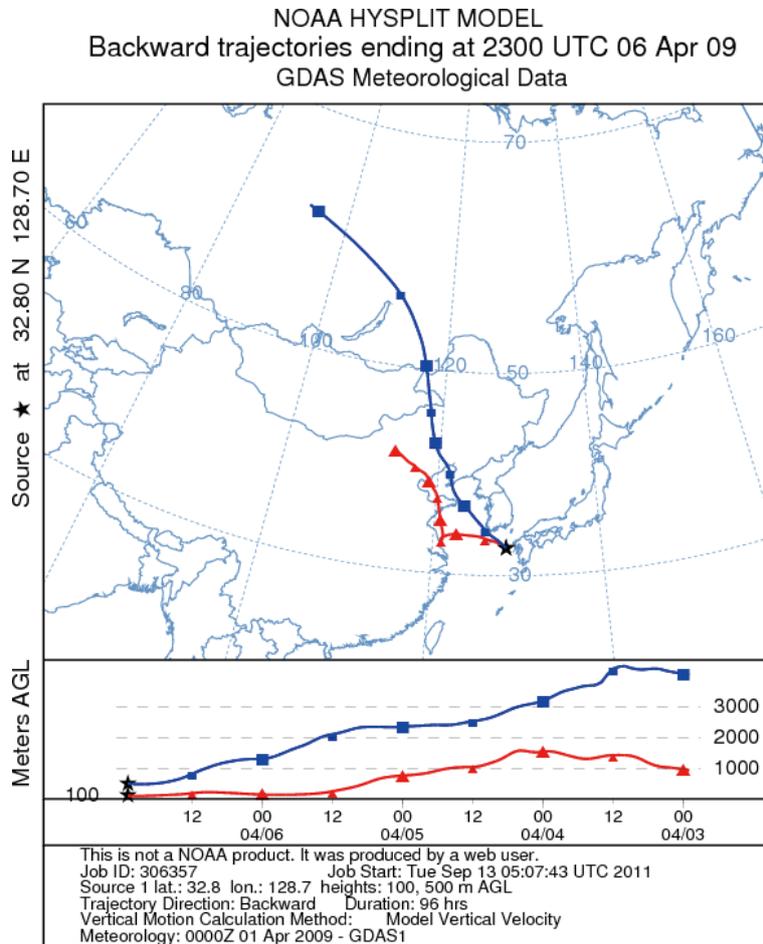


図11 2009年4月7日～4月12日に観測されたエピソード期間の後方流跡線 (現地時間4月7日午前8時の後方流跡線)

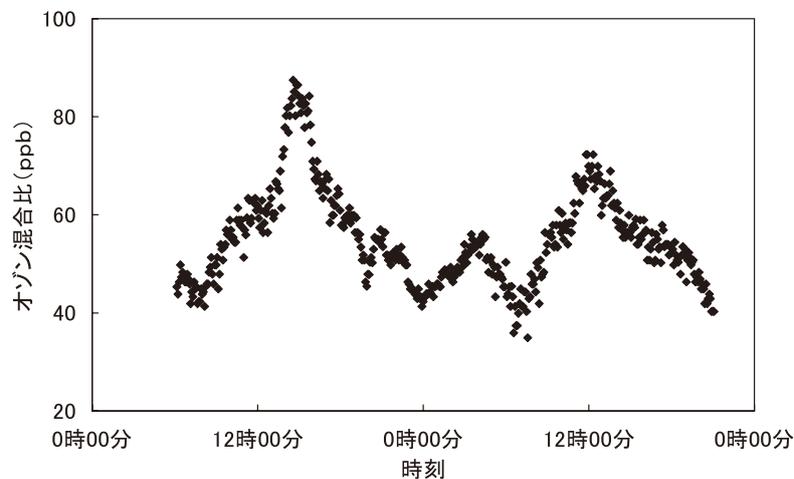


図12 2009年8月23日から8月24日の期間のオゾン濃度の時系列プロット。

上の濃度が24時間以上続いた場合をエピソードとしてとりあげる。このエピソード時の大気塊の後方流跡線をHYSPLIT trajectory model (NOAA ARL) を用いて計算した。多くの流跡線は中国山東半島付近を通過してきていることがわかった (例として図11参照)。各エピソード期間中濃度の日変化は見られず、昼夜を問わずエピソードが出現していることから、オゾンは生成してから暫く経過したものであることが示唆される。

対照的に、濃度が正午過ぎ頃に最高になる日変動も時折観測された (例として図12)。後方流跡線を描くと、釜山や福岡などを經由して大気塊が福江に到達していたことがわかったことから、これらの一山型の日変動は反応前の前駆体を含む大気塊が中距離輸送により福江に到達し、福江上空での化学反応により生成したものであることが示唆された。

#### まとめ

2008年11月19日から2011年7月まで長崎県福江島でオゾン濃度の長期観測を行った。観測結果から福江島で観測されるオゾンは毎年再現性のある季節変動は示すものの、3回の観測期間の各々の平均値を比較すると、ほとんど同じであったことが判明し、経年変化は観測されなかった。季節変化は、春と秋にオゾン濃度は高く、そして夏と冬に低くなる傾向が見られた。濃度が高い時(60ppb<)の後方流跡線を解析すると、1日以上高濃度が続くエピソード時は主に中国大陸から大気塊が運ばれてきている時であり、日変動を示す短時間型 (<24時間)

の高濃度期間は韓国由来、または日本由来の中距離輸送の影響の可能性が示唆された。

#### 2.2.2.1.2 ゾンデによるオゾンの鉛直分布の観測

越境輸送時のオゾンと気象要素の鉛直分布を把握するために、2010年5月11～15日に福江島大気観測施設に近接する場所でゾンデ観測を実施した。このうち、オゾンゾンデ観測は5月11～13日に5回、低層気象ゾンデ(GPSゾンデ)観測は5月11～15日に20回(1日に4回、08:30, 11:30, 14:30, 17:30頃に放球)、それぞれ実施した。観測最高高度は18000m～30000mであり、気象ゾンデによる測定項目は気圧、相対湿度、気温、風向、風速である。

図13は、ゾンデ観測期間を含む2010年5月9～15日に福江島大気観測施設で測定されたオゾン、有機粒子、サルフェートの地上濃度とゾンデ観測時刻を示す。図13で示されるように、越境輸送によると考えられる有機粒子、サルフェート、及びオゾンの高濃度が観測されている。また、5月11日と13日午後のオゾンゾンデ観測時には、地上で60ppbを超える濃度が観測されている。

図14は、オゾンゾンデ及び気象ゾンデによって観測された、地上5000mまでのオゾン濃度と気象要素の鉛直分布を示す。また、図15は、オゾンゾンデ観測を実施した5月11～13日における各日9時の衛星雲画像と天気図([http://www.ebayama.jp/html/tenki\\_j.html](http://www.ebayama.jp/html/tenki_j.html)より)、及び各日15時の地上オゾン濃度分布(モデル計算結果)を示す。以下、図13～15に従って、オゾン濃度と気象要素の鉛直分布の特徴について日別に概説する。

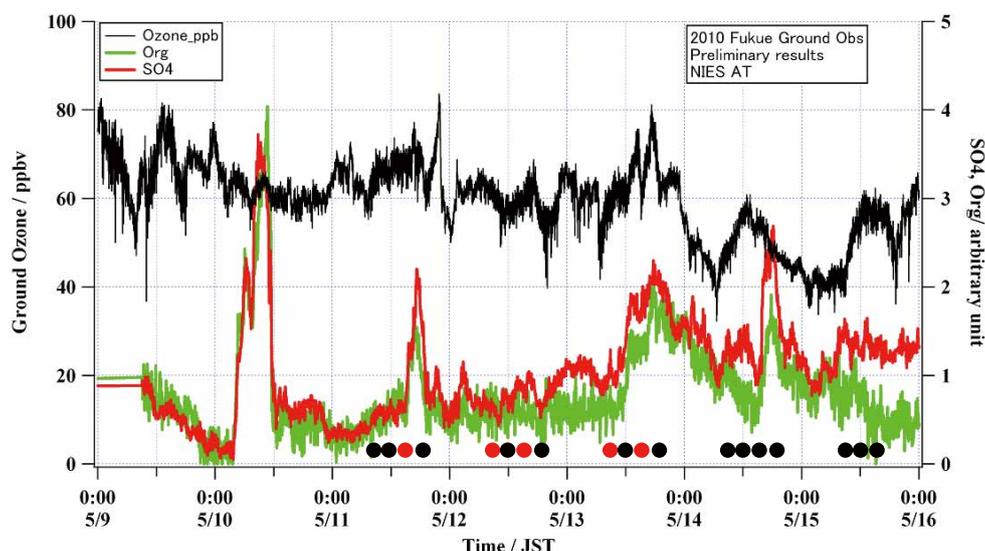


図13 2010年5月のゾンデ観測中の二次粒子とオゾンの地上観測値。図中の黒丸印は気象ゾンデ、赤丸印はオゾンゾンデ観測と気象ゾンデ観測の実施時刻を示す。



① 5月11日

この日の9時には上海付近に移動性高気圧があり、その北側の西風によって中国沿岸域から西日本に大気汚染物質が越境輸送されやすい典型的な気象状態にあった。モデルで計算されたオゾン濃度の地上分布によると、オゾンが大陸から越境輸送されている様子が計算されており、当日午後に福江島で観測された高濃度のオゾンと粒子は越境輸送されたものである可能性が高い。気象の鉛直分布に着目すると、午前中から15時頃に高度1800m程度の混合層が存在し、混合層内では温位が鉛直一様で湿度は高く、また、風速6～8m/s程度の北風が鉛直方向にほぼ一様に吹いている。混合層の上では、これらの気象要素は急激に鉛直方向に変化している。一方、14:30付近のオゾン濃度は、混合層内においてほぼ一様に80～90ppbと高濃度を示し、また、混合層の上空でも同程度の濃度範囲にある。同じ頃の地上オゾン濃度も70～80ppbと高く、混合層内の一様な高濃度オゾンは大陸から越境輸送されたものである可能性が高い。しかし、混合層上空のオゾン濃度レベルも同程度であることから、越境オゾンが混合層内を水平輸送されたのか、あるいは、より上空にまで広がっているのかは明らかでない。

② 5月12日

前日に上海付近に中心があった移動性高気圧は渤海方面に移動したため、大陸からの越境オゾンの影響は減少し、福江島におけるオゾン濃度は前日よりも低下して60ppb程度であった。モデルの結果でも、越境汚染影響が前日に比べて少ないことが伺える。気象の鉛直分布に着目すると、午前中から15時頃に高度1000m程度の混合層が存在することが明瞭に示されており、混合層内では温位と絶対湿度が鉛直一様で、風速4m/s以下の弱い北風が吹いている。

8:40付近のオゾン濃度は高度2000m付近まで60ppbでほぼ一定であり、大陸起源のオゾンが弱風条件のもとで東シナ海上に停滞し、混合層の2倍程度の高さにまで存在していた可能性がある。高度2000m以上では、高度が高いほどオゾン濃度が上昇する。一方、14:30頃のオゾン濃度鉛直分布の観測結果によると、地上から高度が高くなるに従ってオゾン濃度がほぼ単調に上昇しており、混合層内外での大きな濃度変化はない。

③ 5月13日

福江島の地上におけるオゾンと微小粒子の濃度は当日午後に上昇し、80ppbを超えるオゾン高濃度が観測され

た。また、オゾンが朝鮮半島上空から九州北部に越境輸送されている様子がモデルで示されている。一方、渤海付近の移動性高気圧は前日から停滞したままである。気象の鉛直分布に着目すると、高度5000m以下の大気層は、高度700～800m程度の混合層、その上層の高度2000m程度までの遷移層、更にその上の高度3000mまでの別の大気層、そして自由対流圏の4層構造であることがわかる。混合層と遷移層では風が非常に弱く、風向は北寄り、ばらつきが大きい。

オゾンゾンデ測定結果によると、朝(8:24)のオゾン濃度は、高度3000m付近まで鉛直方向の変化が小さく、70～90ppbの高い濃度レベルで推移している。一方、午後(14:49)のオゾン濃度鉛直分布の観測結果によると、オゾン濃度は、午前中と同様に高度3000m付近まで鉛直方向の変化が小さく70～80ppbで推移し、高度3000m以上で低下している。これらのことから、移動性高気圧圏内の弱風によって、東シナ海周辺の広域において高度3000m程度まで大気汚染物質が高濃度となり、その空気塊の南下によって、午後に福江島の地上でオゾンや微小粒子が増加した可能性がある。

2.2.2.2 窒素酸化物の観測結果

【NO<sub>y</sub>、全硝酸の季節変動】

NO<sub>y</sub>、全硝酸に関しては2008年11月より観測を開始しているが、2010年度に関しては、観測所周辺の湿度が高かったためか、測定装置の結露による故障が頻発した。そのため、欠測期間が多いので、本報告書は2009年度に関する結果について述べる。NO<sub>y</sub>、全硝酸の季節変動について図16に示す。NO<sub>y</sub>、全硝酸とも春季に高く、夏季に低い季節変動を示した。これは、沖縄辺戸岬で観測さ

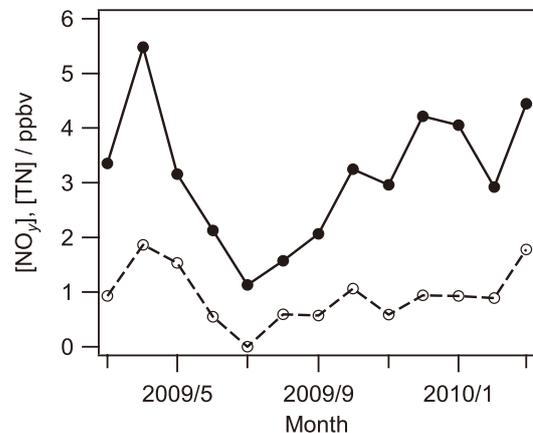


図16 2009年3月～2010年3月におけるNO<sub>y</sub> (黒丸)、全硝酸 (白丸)の月平均濃度変化。

れた季節変動と類似しているが、NO<sub>y</sub>の絶対濃度の月平均値は最大で5.5ppbvと沖縄辺戸岬に比べて4倍程度[Takiguchi et al., 2008]高濃度であった。全硝酸も最大で2ppbv近くと、沖縄辺戸岬のNO<sub>y</sub>濃度と同じ程度の濃度に達した。なお、TN/NO<sub>y</sub>比については最大値でこそ50%近くに達するが、平均では25%程度であり、沖縄辺戸岬のそれと比べると低い。これは、福江島は沖縄辺戸岬と比べて大陸からの距離が近く、NO<sub>y</sub>の光化学反応の進行度合の低い気塊が達した結果と考えられる。

#### 【NO<sub>x</sub>の季節変動】

NO<sub>x</sub>については2010年3月より観測を開始しているが、NO<sub>y</sub>全硝酸の観測と異なり、結露による故障はなかったため、欠測はほとんどなく観測ができた。2010年度のNO<sub>x</sub>の季節変動について図17に示す。NOについてはもっぱら近傍発生によるものと考えられ、詳細な議論はここではしないが、NO<sub>2</sub>については夏季に低く、冬季に高くなる季節変動が観測された。この理由についてはまず、観測所の近傍の要因としては、冬季にNO<sub>x</sub>の放出量が相対的に上昇すること、境界層高度が夏季に比べて冬季のほうが低く、地表面付近にNO<sub>x</sub>がたまりやすいことが考えられる。次に後方流跡線解析によって気塊の由来別に分けたNO<sub>x</sub>の季節変動について図18に示す。NOについては気塊由来による依存性は見られなかった。これは、NOは寿命が短く、観測所近傍からの発生の影響に支配されるためである。一方、NO<sub>2</sub>については海洋由来が低く陸地由来が高くなる傾向が見られた。特に、韓国由来の気塊がいずれの月も高かった。この結果からは、福江島は大陸からの距離が比較的近く、大陸から発生したNO<sub>x</sub>の一部が酸化されずに福江島まで到達していることも考え

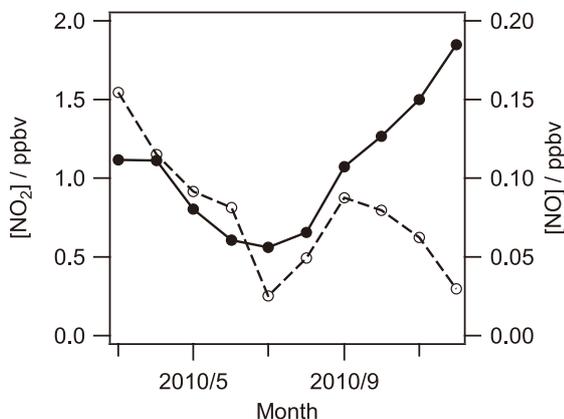


図17 2010年3月～12月におけるNO（白丸）、NO<sub>2</sub>（黒丸）の月平均濃度変化。

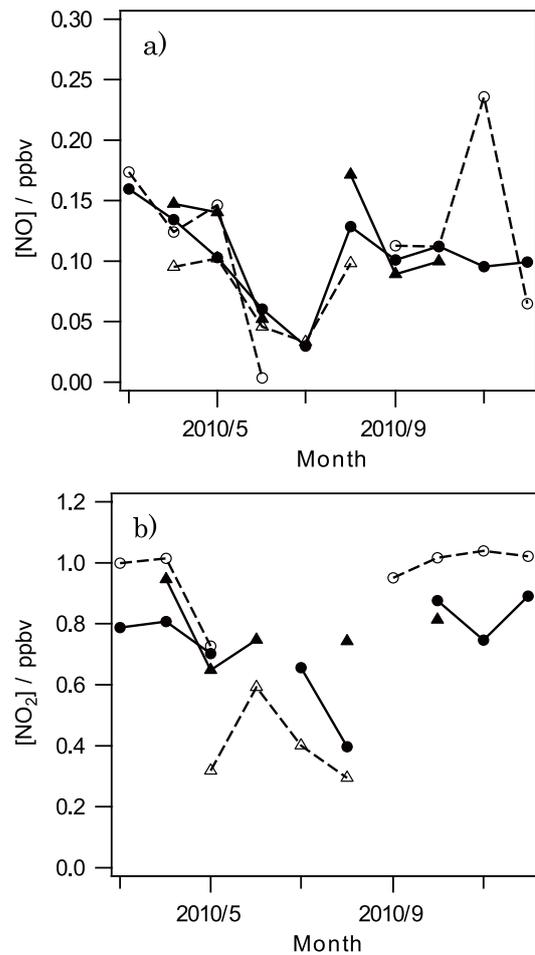


図18 気塊由来別に分類したa) NO、b) NO<sub>2</sub>の月平均濃度変化。●:中国、○:韓国、▲:日本、△:海洋由来を示す。

られる。韓国のほうが中国より福江島からの距離が近いこともこの考えを支持している。さらには、図17のNO<sub>2</sub>の季節変動の要因として、冬季は夏季に比べてNO<sub>x</sub>の寿命としては長く、大陸で発生したNO<sub>x</sub>が冬季のほうがより多く酸化されずに福江島まで到達した可能性も考えられる。しかしながら、この影響と近傍発生による影響を分けて考えることは困難であり、现阶段でははっきりとした結論は出せず、今後の課題である。

#### 【窒素酸化物によるオゾン生成効率の評価】

オゾン生成効率 (OPE) は、「NO<sub>x</sub>1分子が酸化される間に生成するO<sub>3</sub>の分子数」として定義される[Kleinman et al., 2002]。オゾンは図19で示されるようなOH、HO<sub>2</sub>、RO<sub>2</sub>ラジカルを連鎖担体とした連鎖反応サイクルを通して光化学的に生成する。このサイクルが回り続ける限りオゾンが生成されることになる。一方で、OHラジカルとNO<sub>2</sub>との反応、あるいはペルオキシasilラジカル (RC (O

OO) とNO<sub>2</sub>との反応が起こるとHNO<sub>3</sub>やPANsが生成する。生成したHNO<sub>3</sub>やPANsなど、NO<sub>x</sub>以外のNO<sub>y</sub>成分はNO<sub>2</sub>と呼ばれ、NO<sub>x</sub>と比べて安定であるためにオゾン生成に寄与しなくなるので、これらの生成反応がオゾン生成

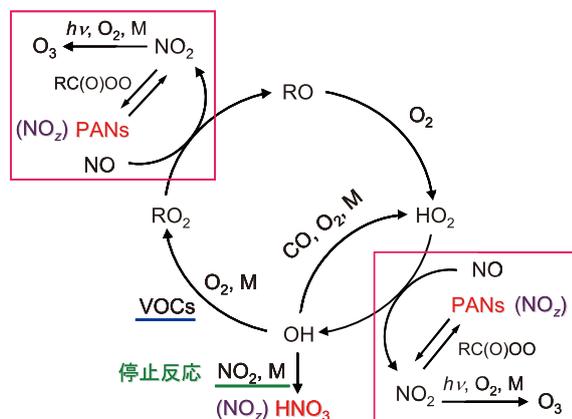


図19 オゾンの生成サイクル。

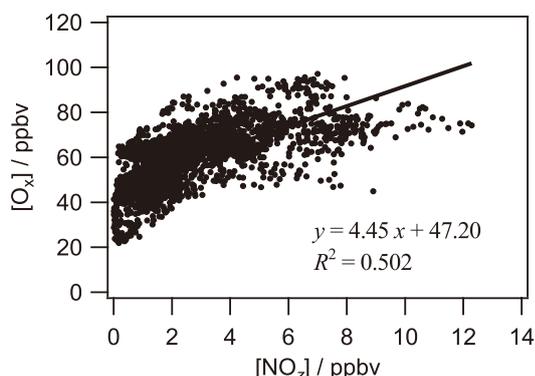


図20 2010年5月に観測されたNO<sub>2</sub>濃度とO<sub>x</sub>濃度との関係。直線は回帰直線を示す。

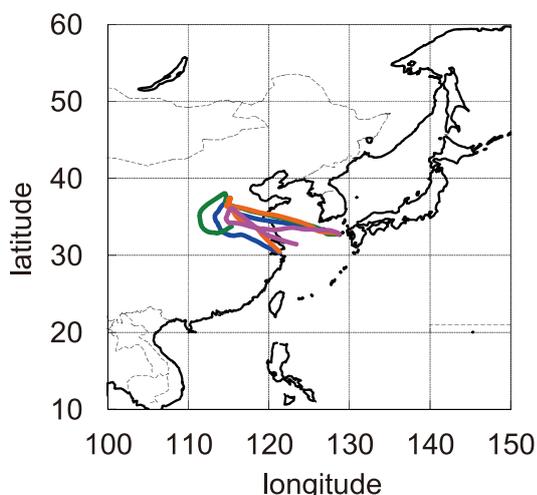


図21 5/19 12:00~5/20 12:00の間の後方流跡線。青、緑、橙、桃実線はそれぞれ5/19 15:00、21:00、5/20 3:00、9:00 (日本時間)における流跡線を示す。

サイクルの停止反応となる。

以上の関係から、NO<sub>x</sub>の酸化生成物質であるNO<sub>2</sub>の変化量とO<sub>3</sub>の変化量との関係を調べることで、オゾン生成に寄与するNO<sub>x</sub>が酸化されてNO<sub>2</sub>になるまでに、生成するO<sub>3</sub>の分子数を算出することができる。オゾン生成効率を見積もる式は次式で表される。

$$\text{OPE} = \frac{\Delta \text{O}_3}{\Delta \text{NO}_2} \quad (1)$$

しかし、実際には、NOとO<sub>3</sub>の反応によりO<sub>3</sub>が消費されNO<sub>2</sub>が生成するプロセスが存在する。これにより消費されたO<sub>3</sub>の分を補正するためにO<sub>3</sub>のかわりにO<sub>x</sub>(=O<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>)を用いるほうがより正確なOPEを見積もることができる。

$$\text{OPE} = \frac{\Delta \text{O}_x}{\Delta \text{NO}_2} = \frac{\Delta (\text{O}_3 + \text{NO}_2)}{\Delta (\text{NO}_y - \text{NO}_x)} \quad (2)$$

上記の考え方をもとに、NO<sub>x</sub>、NO<sub>y</sub>、O<sub>3</sub>データを用いてオゾン生成効率を求めた。その一例として、図20に2010年5月に観測されたNO<sub>2</sub>とO<sub>x</sub>との関係を示す。図よりNO<sub>2</sub>とO<sub>x</sub>に正の相関関係があることが確認された。この回帰直線の傾きがNO<sub>x</sub>1分子におけるO<sub>3</sub>の生成効率を示しており、NO<sub>x</sub>が酸化されてNO<sub>2</sub>になるまでに生成するO<sub>3</sub>の分子数を表している。回帰直線の傾きより、集中観測期間におけるO<sub>3</sub>の生成効率が約4.5であると算出できる。しかしながら、NO<sub>2</sub>とO<sub>x</sub>との分布のばらつきは大きく、実際には複数の相関関係が合わさったものと考えられる。また、図20ではNO<sub>2</sub>が低濃度の時に傾きが大きく、高濃度になるにつれて傾きが小さくなっているようにも見える。

これらのことを詳細に調べるために、同じ由来の気塊が来たと推測される範囲に狭めて、オゾン生成効率を算出し、その変動要因について考察した。その一例として、5/19 12:00~5/20 12:00の期間の結果について述べる。図21に上記の期間における後方流跡線について示す。流跡線が蛇行しているため精度は高くないと考えられるが、どの流跡線も山東半島~上海間より福江島に来ており、ほぼ同じ由来の気塊が到達していると考えられる。図21に上記の期間におけるNO<sub>2</sub>とO<sub>x</sub>との関係を示す。NO<sub>2</sub>濃度が4 ppbv付近を境に、NO<sub>2</sub>濃度が低いとNO<sub>2</sub>濃度の上昇に伴いO<sub>3</sub>濃度が上昇(OPEが正の値を示す)し、NO<sub>2</sub>濃度が高いとNO<sub>2</sub>濃度の上昇に伴いO<sub>x</sub>濃度が低下(OPEが負の値を示す)を示している。図22には同時にNMHCs濃度およびNMHCs/NO<sub>y</sub>比とNO<sub>2</sub>との関係も示し

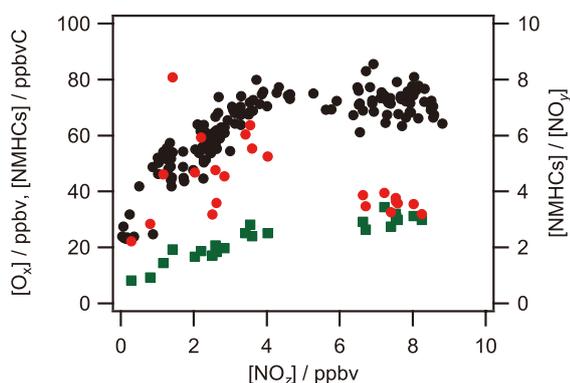
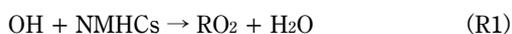


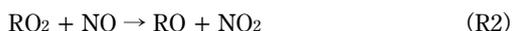
図22 5/19 12:00~5/20 12:00の期間におけるNO<sub>2</sub>とO<sub>3</sub> (黒丸)、NMHCs (緑四角)、NMHCs/NO<sub>y</sub>比 (赤丸) との関係。

ている。O<sub>3</sub>濃度の上昇が頭打ちになっているNO<sub>2</sub>濃度が4 ppbv付近で、NMHCs濃度も上昇が緩やかになってきていることが分かる。このことがNO<sub>2</sub>濃度が4 ppbv付近を境にオゾン生成効率が変化する要因となっている。また、NO<sub>2</sub>濃度が4 ppbv付近まではNO<sub>2</sub>濃度が増加するにつれ、NMHCs/NO<sub>y</sub>比も上昇しているが、それを境に減少していることがわかる。

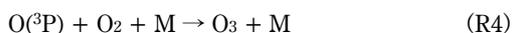
この結果を解釈するために、図19で示したオゾン生成サイクルについて考えてみる。光化学反応を通して生じたOHラジカルはNMHCsなどのVOCs (揮発性有機化合物) と反応し、有機過酸化ラジカル (RO<sub>2</sub>) を生成する。



ここで、Rはアルキル基等有機骨格を示す。生成したRO<sub>2</sub>ラジカルはNOをNO<sub>2</sub>に酸化する。



NO<sub>2</sub>は太陽紫外光により光分解し、O<sub>3</sub>を生成する。



ここで、Mは反応の第三体を示し、対流圏では主にN<sub>2</sub>やO<sub>2</sub>である。NO<sub>x</sub>濃度が低い場合、オゾンの光化学生成サイクルは (R2) が律速段階となるため、NO<sub>x</sub>濃度に応じてオゾン生成速度が上昇する。一方、NO<sub>x</sub>濃度が高くなると律速段階が (R1) に移行し、NMHCsの濃度がオゾン生成に対して重要となる。一方、NO<sub>x</sub>濃度が高い場合、以下の反応が無視できなくなる。



この反応は図19に示したオゾン生成サイクルの停止反応となるため、オゾン生成速度の抑制に働く。なお、(R5)は (R1) と競争となる。すなわち、NMHCs/NO<sub>x</sub>比が高い場合はOHはNMHCsと反応しO<sub>3</sub>を生成する方向

へと反応が進行する。一方、NMHCs/NO<sub>x</sub>比が低い場合はOHはNO<sub>2</sub>と反応しHNO<sub>3</sub>を生成する、すなわちO<sub>3</sub>生成を妨げる方向へと反応が進行する。以上のことから、NMHCs/NO<sub>x</sub>比はオゾン生成速度を決めるのに重要なパラメータとなる。なおNO<sub>x</sub>に関してはHNO<sub>3</sub>などに比べて寿命が短く、長距離輸送されにくいために、そのままNO<sub>x</sub>濃度を用いると観測地点付近で発生したNO<sub>x</sub>とNMHCsを比較することになる。しかしながら、これでは大陸から放出されたNO<sub>x</sub>を原因として、輸送過程で起こるオゾン生成について考える際には適していないため、NO<sub>x</sub>ではなくその酸化生成物も含めたNO<sub>y</sub>を用いるのが適当と考えられる。以上のことから先にも示した通り、本研究ではNMHCs/NO<sub>y</sub>比で議論する。

NO<sub>2</sub>濃度が4 ppbvより低濃度の範囲では、NO<sub>2</sub>濃度の上昇に伴いオゾン濃度およびNMHCs/NO<sub>y</sub>比双方が上昇している。これは、NO<sub>x</sub>よりもNMHCsの濃度上昇が卓越しているため、(R1)と (R5)の競争反応で (R1)が優勢になっていることを示唆している。もしくは、(R2)が律速段階であり、NMHCsの濃度変動が光化学オゾン生成速度に大きく関係せず、NO<sub>x</sub>濃度に対してオゾン生成速度が敏感な領域である場合も考えられる。いずれにしても、この範囲では輸送されてくる気塊中のNO<sub>x</sub>濃度が高くなるにつれて光化学オゾン生成が活発化すると考えられる。NO<sub>2</sub>濃度が4 ppbvより高濃度の範囲では、NO<sub>2</sub>濃度の上昇に伴いNMHCs/NO<sub>y</sub>比が一定もしくは下降している。これは、オゾン生成過程でのNO<sub>x</sub>濃度が高く、(R5)の反応が優勢となり、輸送されてくる気塊中のNO<sub>x</sub>濃度が高くなるにつれて、オゾン生成が逆に抑制されていることを示唆している。

次に、2010年の5月に観測された高濃度オゾンイベントについて、OPEの視点から解析した結果について報告する。5/8に最大で96.3ppbvのオゾン濃度が観測された。まずは図23に5/8における後方流跡線の結果を示す。流跡線は北京付近から黄海を経て福江島に到達しており、流跡線の結果からは大陸由来の汚染気塊が輸送された結果、高濃度オゾンイベントが生じたと考えられる。図24には5/8におけるNO<sub>2</sub>とO<sub>3</sub>との相関を示す。この関係から回帰直線を作成すると、その傾きは6.79となり、OPE=6.79と推定されるが、データからは1つの回帰直線ではなく、二つの回帰直線が存在しているように見受けられる。そこで、正午を境にプロットを分割したところ、図25で示されるような二つの傾き 7.38 (午前)、4.04

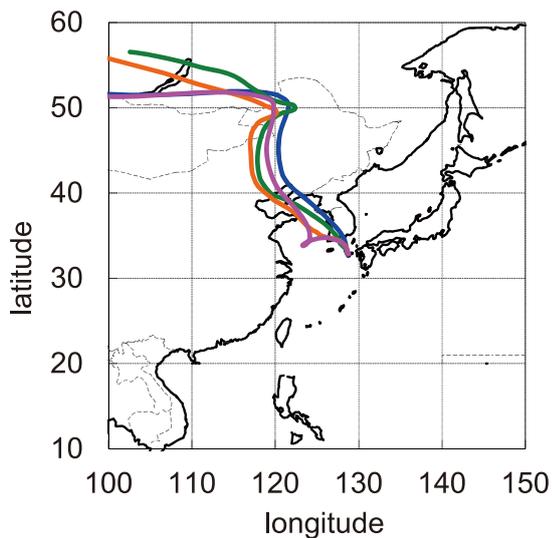


図23 5/8における後方流跡線。青、緑、橙、桃実線はそれぞれ3:00、9:00、15:00、21:00（日本時間）における流跡線を示す。

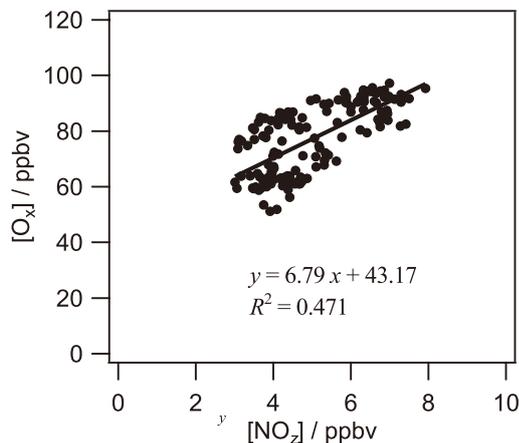


図24 5/8におけるNO<sub>2</sub>とO<sub>x</sub>との相関。直線は回帰直線を示す。

(午後)をもつ相関関係が得られ、午前中のほうがOPEの値が高い結果となった。

このような異なる回帰直線が得られた要因について、NMHCs濃度を用いて評価した。5/8におけるO<sub>x</sub>、NMHCs、およびNMHCs/NO<sub>x</sub>比の経時変化について図26に示す。午前中が午後に比べてNMHCs濃度、NMHCs/NO<sub>x</sub>比双方とも高くなっていることが見て取れる。これは先ほどの5/19 12:00～5/20 12:00の結果(図22)と同様な理由であることが考えられ、午後のほうがNMHCs/NO<sub>x</sub>比が低くなったことによって、(R1)と(R5)の競争反応で午後は午前と比べて(R5)のオゾン生成サイクルの停止反応が優勢となったことが挙げられる。

以上オゾン生成効率(OPE)なるパラメータを用いて、福江島へ輸送される窒素酸化物による光化学オゾン生成

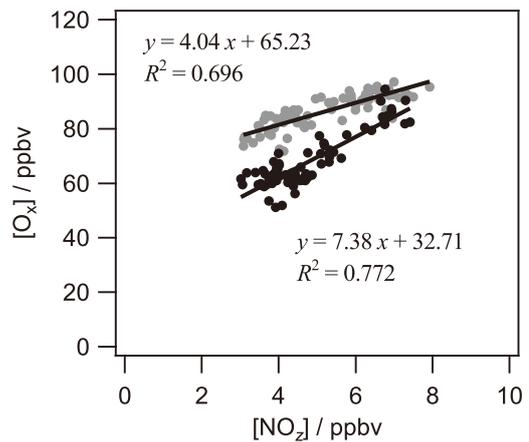


図25 5/8におけるNO<sub>2</sub>とO<sub>x</sub>との相関。黒丸は午前のデータ、灰丸は午後のデータを示す。直線は回帰直線を示す。

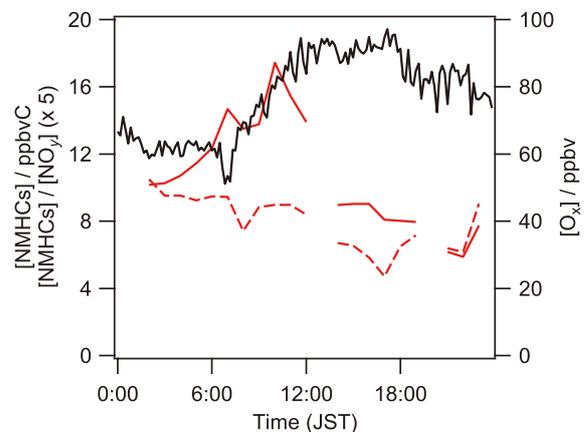


図26 5/8におけるO<sub>x</sub>(黒実線)、NMHCs(赤実線)濃度およびNMHCs/NO<sub>y</sub>比(赤破線)の経時変化。

について評価した。オゾン生成効率は越境汚染物質の濃度に大きく依存する。特に越境汚染物質の濃度が高い場合には、NMHCs/NO<sub>y</sub>比とオゾン生成効率との比較から、輸送過程における光化学オゾン生成サイクルの律速段階が(R1)と(R5)の競争反応であると示唆された。この結果から、大陸からの越境汚染気塊におけるオゾン光化学生成が、多くの都市大気で見られるような、オゾン生成速度がNMHCsに関して敏感な領域に入っていると考えられる。

### 2.2.2.3 二次粒子の観測結果

2009年春福江にQ-AMSを設置し測定を行った。2009年秋からは簡易型AMS(ACSM)を福江サイトに設置し観測を行った。また、2010年秋からはQ-AMSを福江に設置し長期観測を行った。それぞれの観測結果を図27に示す。

2009年春には4月8-9日と5月9、10日ごろに高濃度

のSO<sub>4</sub>を観測した。この時は同時に高濃度のオゾンも観測しており、二次生成したガス状物質および粒子状物質の大規模な越境大気汚染を観測したと考えられる。この時の状況については、次章で詳細に議論する。2009年秋には簡易型AMS（ACSM）を用いて1週間程度の集中観測を行った。この時も人為起源汚染の高濃度イベントとともに、10月17日には黄砂イベントも観測した。この黄砂イベントの時には、SO<sub>4</sub>とともに高濃度の有機物も観測した。2010年春のACSMによる観測でも前年同様数回の高濃度SO<sub>4</sub>イベントを観測した。この時もオゾンなどは高濃度になっており、大陸からの越境輸送を観測したと考えられる。2010年秋からは再びQ-AMSを用いて観測を行った。

2009年春に行われた集中観測時の典型的な質量スペクトルと粒径分布を図28に示す。質量スペクトルとしては高濃度のSO<sub>4</sub>（赤）およびm/z = 44（COOフラグメント）が特徴的であった。粒径分布の特徴はピーク位置がSO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>、有機物すべてで700nm程度にあり、内部混合していたと推定される。

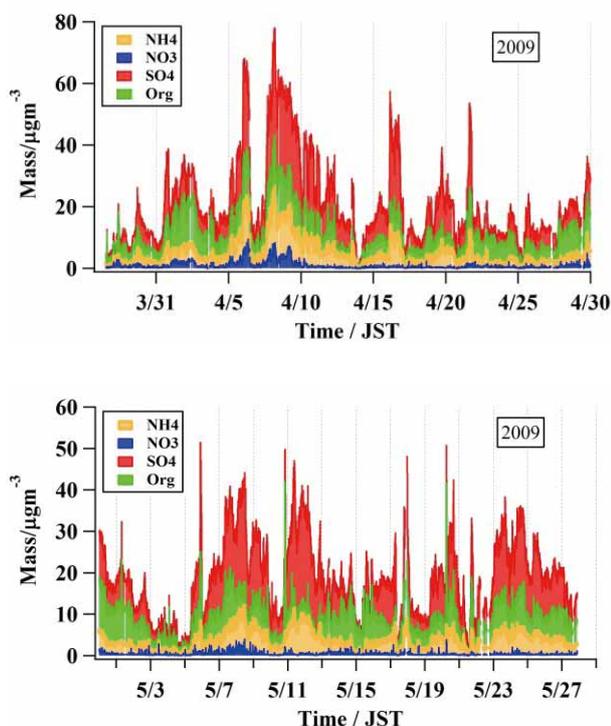


図27a 2009年4月5月の粒子状物質の濃度変動。

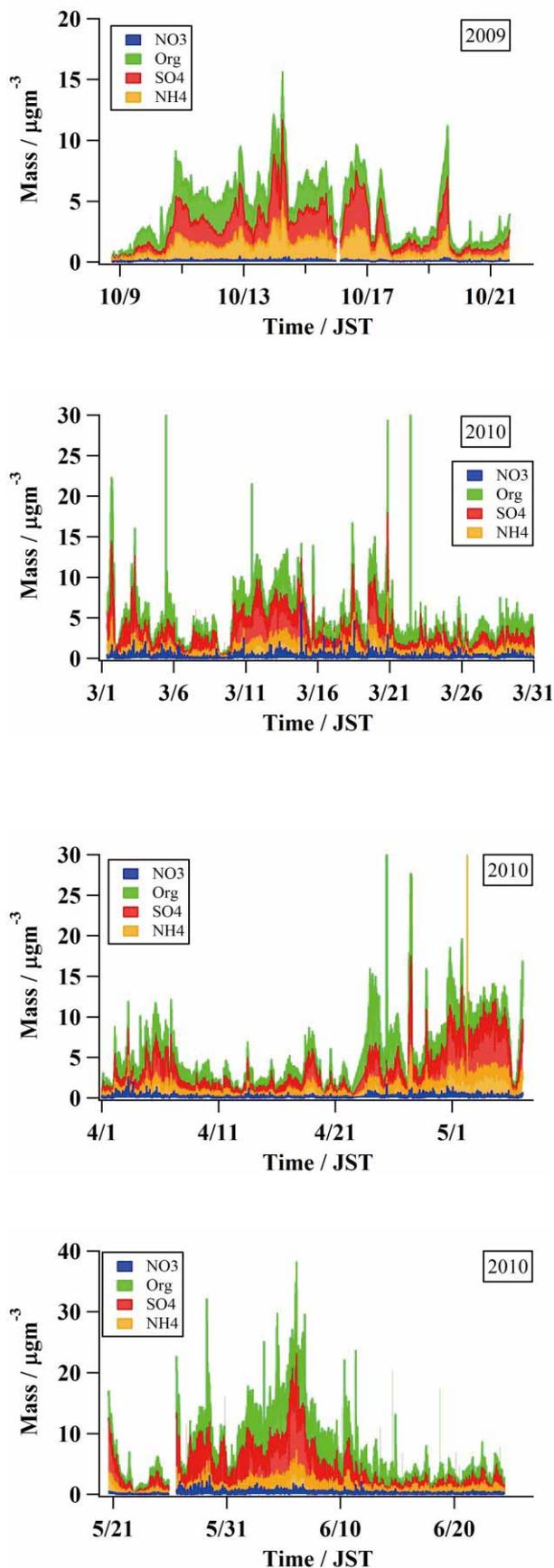


図27b 2009年9月および2010年春季の粒子状物質の濃度変動。

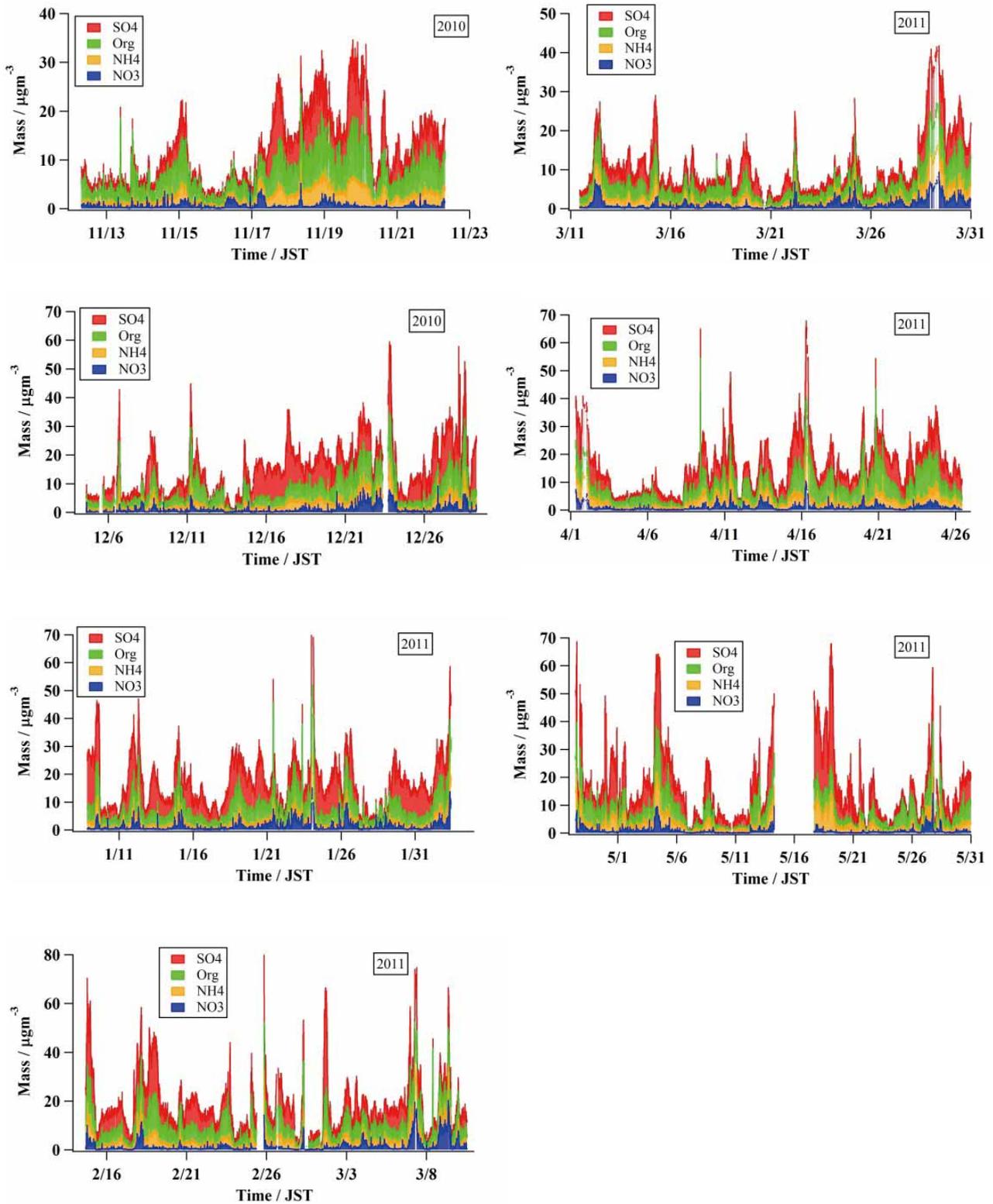


図27c 2010年11月から2011年5月にかけての粒子状物質の濃度変動。

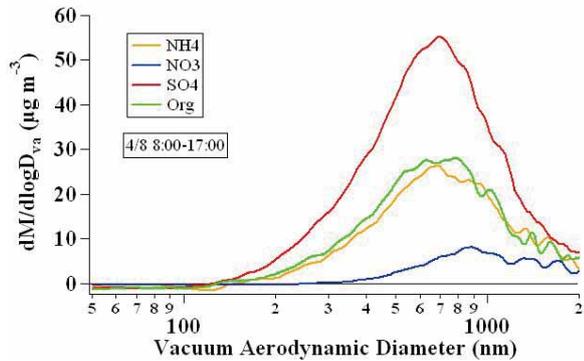
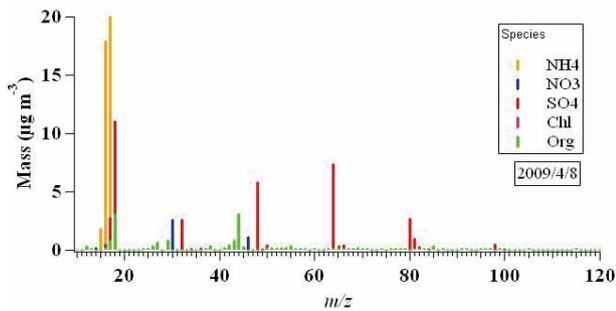


図28 2009年4月8日の質量スペクトル(上)と粒径分布(下)

## 2.2.3 高濃度オゾンおよび粒子状物質エピソードの解析

### 2.2.3.1 観測結果のまとめ

オゾンおよびサルフェート(SO<sub>4</sub>)はともに大気中で光化学酸化反応などにより二次的に生成する物質である。しかし、その変動パターンには違いがみられる。そこで主にオゾンとSO<sub>4</sub>を対象として、2009年4月4日から5月12日までの期間の結果を解析し、両者の変動パターンの差異を検討した。

図29aにオゾン、COの濃度を図29bにTEOM、Q-AMSの重量濃度を、図29cにQ-AMSで測定した化学組成の重量濃度を示す。また図30に気象要素を示す。粒子状物質の主要成分はSO<sub>4</sub>とカウンターパートのアンモニウム(NH<sub>4</sub>)、さらには有機物(Org)であった。

オゾンの平均値と標準偏差は61.7 ± 13.7ppbvであった。図29aに示す通り、オゾンは数回高濃度になっている。4月7日から12日にかけては高濃度期が続き最高で99ppbvを記録した。そのほかにも、4月18日の夕方から夜にかけ約90ppbv、4月23日の夕方に約80ppbv、4月27日から5月1日にかけても70ppbvから80ppbvの状態が続き、4月29日夜には90ppbvを記録した。5月5日夜にも濃度上昇がみられ、その後、5月7日から5月9日にかけて最高で109ppbvとなる高濃度期が続いた。日本の環境基準が60ppbvであることを考慮すると、長崎福江島で

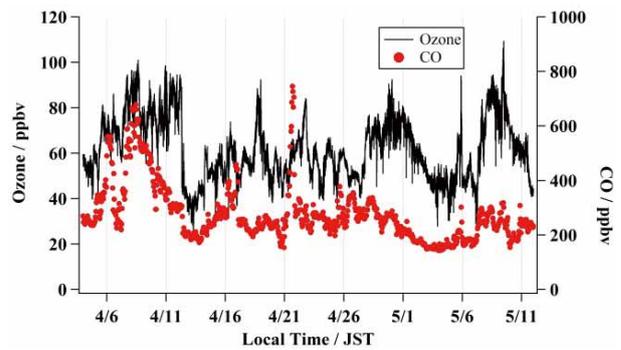


図29a オゾン、COの濃度

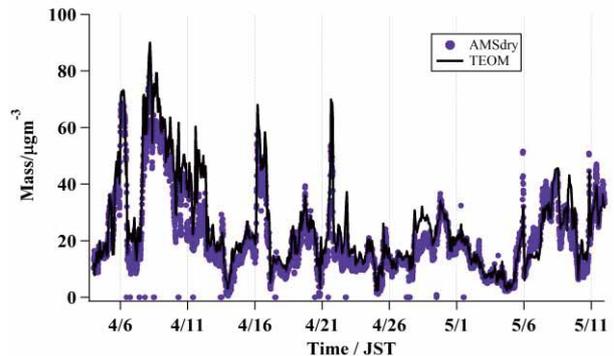


図29b TEOM、Q-AMSで測定した微小粒子の質量濃度

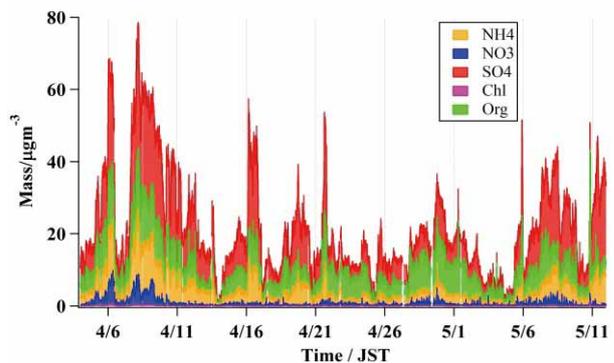


図29c Q-AMSで測定した微小粒子の化学組成

は4月から5月の1カ月の間に、しばしば、高濃度のオゾンが観測された。

COの平均値と標準偏差は196 ± 903ppbvであった。平均値は低いが変動が非常に大きい。数回の高濃度を記録しており、それぞれ、4月6日(最高560ppbv)、4月7日から12日(最高678ppbv)、4月16日(最高453ppbv)、4月21日(最高745ppbv)、4月25日から4月30日(最高377ppbv)5月5日(最高301ppbv)、5月7日から5月10日(最高315ppbv)であった。図29a、bで示す通り、COの変動はどちらかというとおゾンよりTEOMなどの粒子状物質の濃度変動に類似している。

TEOMで測定したPM<sub>2.5</sub>重量濃度の平均値と標準偏

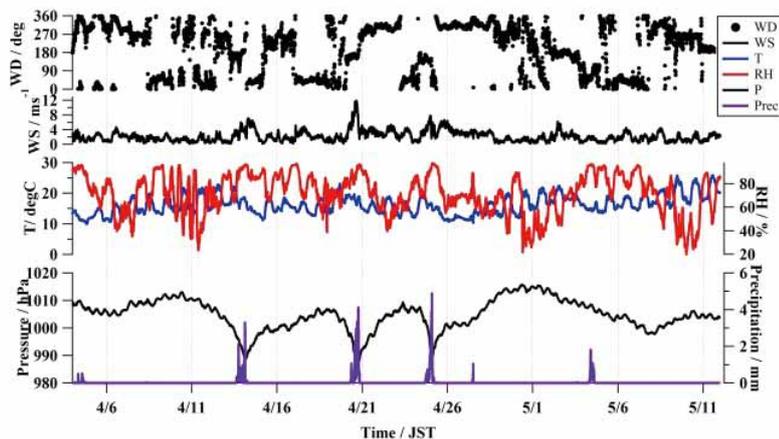


図30 福江で測定した気象要素  
WD：風向、WS：風速、T：気温、RH：相対湿度P：気圧、Prec：降雨強度

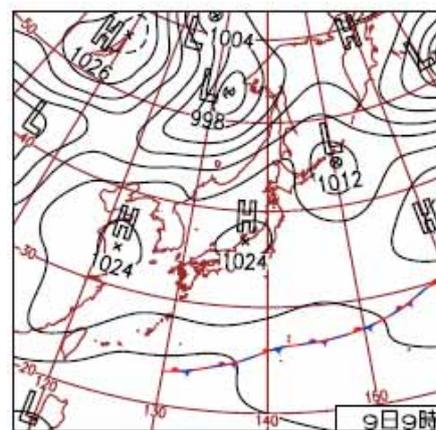


図31 2009年4月9日の気象庁発表の天気図

差は $25.3 \pm 16.4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ であった。PM<sub>2.5</sub>重量濃度も周期的に高濃度を記録しており、それぞれ、4月6日（最高 $73 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ）、4月7日から12日（最高 $90 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ）、4月16日（最高 $68 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ）、4月21日（最高 $70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ）、4月27日から5月1日（最高 $34 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ）、5月5日（最高 $32 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ）、5月7日から5月9日（最高 $45 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ）であった。Q-AMSで測定した化学成分（NH<sub>4</sub>、NO<sub>3</sub>、SO<sub>4</sub>、Chl、Org）の和（AMStotalとする）はTEOMで測定したPM<sub>2.5</sub>重量濃度変動とほぼ同じような変動をしており、ピークもほぼ同じである。日本のPM<sub>2.5</sub>の環境基準が日平均値で $35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ であることを考えると、離島である福江のPM<sub>2.5</sub>重量濃度は比較的高い状態であることが分かる。

Q-AMSで測定した各化学組成の変動をしてみる（図29c）。SO<sub>4</sub>の平均値と標準偏差は $10.1 \pm 7.37 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ であった。図29cに示す通り主要な成分はSO<sub>4</sub>、Org、NH<sub>4</sub>である。SO<sub>4</sub>とNH<sub>4</sub>の濃度変動はほぼ一致しているが、SO<sub>4</sub>とOrgは変動が異なることもある。たとえば4月22日から24日ではSO<sub>4</sub>は減少しOrgは濃度が高くなっている。4月6日、および4月7日から9日にかけてNO<sub>3</sub>の濃度が高くなる時がみられ、最高で $8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ を記録したが、それ以外は微量であった。Chlはほとんど検出されなかった。

図30に気象要素を示している。天気図と気象要素から、4月14日、4月20日、4月25日に福江島付近を前線が通過し降雨が認められた。4月8日や5月9日など濃度が高かった時には降雨はなかった。

### 2.2.3.2 オゾン、粒子状物質の高濃度出現パターン

福江島においてSO<sub>4</sub>の増加は主に中国大陸からの輸送によってもたらされる。4月初旬の気圧配置は、4月6

日ごろ前線が東シナ海を通過し、その後、高気圧が中国沿岸部に進入していた。中国大陸から物質が輸送される典型的なパターンであった。（図31）

4月6日、4月7日から12日、4月16日、4月21日、4月25日から4月30日、5月5日、5月7日から5月10日などについては、上記典型的なパターンにほぼ当てはまっており、大陸からの大気汚染は総観規模の輸送に支配されていると考えられる。

### 2.2.3.3 4月8日、5月9日のオゾンと粒子状物質の挙動

4月4日から5月12日にかけての観測期間中において、100ppbvを超えるオゾン濃度を観測し、なおかつ、数日間継続した期間は2度ある。最初は4月7日から12日にかけてであり、最高で4月8日15:30に101ppbvを記録した。2回目は5月7日から5月9日にかけてであり、最高で5月9日12:03に109ppbvを記録した。

オゾンは4月7日の午後から濃度の上昇が始まり、増減を繰り返しながら、4月8日深夜2:00ごろ96ppbvを記録し、同日15:30には101ppbvを記録した。粒子状物質の主要成分であるSO<sub>4</sub>も4月8日3:20に $35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ という高濃度を記録した。5月7日から5月9日にかけてもオゾンとSO<sub>4</sub>の濃度が上昇した。オゾンは5月8日12:00ごろに94ppbvを記録した後、少し減少したが、5月9日12:03に109ppbvを記録し、その後減少している。SO<sub>4</sub>は5月8日に $26 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ という濃度を記録したのち減少に転じ、5月9日12:00ごろは $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ であった。TEOMで測定した重量濃度では顕著であり、4月8日には最高で $90 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ を記録したが、5月7日から9日では最高で $45 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ であった。4月8日の場合オゾンも粒子状物質も高濃度で

あったが、5月8日から9日にかけてでは、オゾン濃度は高いが、粒子状物質の濃度は4月の時に比べるとそれほど高くはならなかった。

要するに4月8日の場合（ケース1とする）オゾンも粒子状物質も濃度が高く、5月9日の場合（ケース2とする）ではオゾンはケース1と同じ程度に高いが、粒子状物質はケース1に比べ半分程度の濃度となっている。この違いが何に由来するのか検討する。

第1にはガスと粒子状物質の違いによる挙動の違いが考えられる。そこで、COとオゾン、PM<sub>2.5</sub>質量濃度変動を比較した。図29a、bで比較すると、COの挙動はTEOMで測定したPM<sub>2.5</sub>質量濃度の変動に類似している。COは4月8日11:00に最高で678ppbvを記録しているが、5月7日から9日の期間では、5月9日11:00に最高で318ppbvまでの上昇にとどまっている。したがって、5月7日から9日における濃度変動で、オゾンと比べてPM<sub>2.5</sub>質量濃度やSO<sub>4</sub>の濃度が4月8日の場合と比べ濃度が低いのは、粒子状物質だから濃度が低いというわけではない。COの寿命は約1カ月程度と長いのでその挙動は輸送と拡散といった物理的過程に主に支配されていると考えられる。粒子状物質も輸送や拡散といった物理的過程に支配されていると考えられる。

次に、今回観測された粒子状物質の挙動が物理的過程に支配されているかどうかを検証した。黒色炭素（Black Carbon: BC）は、SO<sub>4</sub>のように反応で二次的に生成するのではなく、一次排出物として大気中に放出され、輸送と拡散、沈着により濃度が支配されている。図32にBC、CO、TEOMで測定したPM<sub>2.5</sub>質量濃度を示す。BC濃度はPM<sub>2.5</sub>質量濃度と変動がほぼ一致しているため、今回測定した粒子状物質の濃度変動も、物理的な過程に支配されていると考えられる。前節で述べたが、CO、粒子状物質の濃度変動は前線を伴う低気圧の通過と、高気圧の侵入

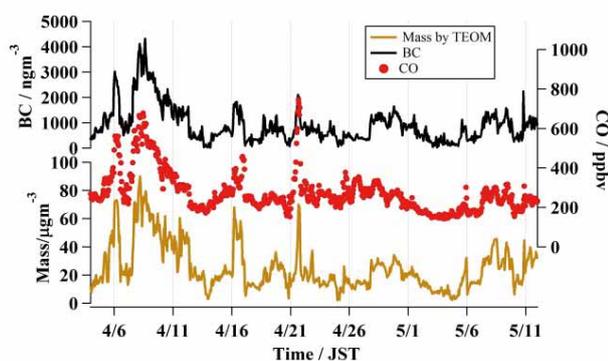


図32 BC、CO、TEOMで測定したPM<sub>2.5</sub>質量濃度

など気象要素によって主に支配されているため、粒子状物質の濃度変動が物理的過程に支配されていると考えるのは合理的である。

第3に粒子状物質の化学組成が大幅に異なり、たとえば輸送中に湿性沈着や化学反応によって消失した可能性もある。Q-AMSで測定した化学成分は主に二次的に生成する硫酸アンモニウム、有機物が主成分である。Q-AMSで測定した各成分の割合を図33に示す。ケース1においてもケース2においても組成割合はほとんど変わらず、SO<sub>4</sub>とOrgが主成分となっている。NH<sub>4</sub>とSO<sub>4</sub>のモル比を計算すると、ほぼ、2対1であり(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>として輸送されたと考えられる。SO<sub>2</sub>が輸送中に不均一反応などでSO<sub>4</sub><sup>+</sup>に変換された場合、海上ではNH<sub>3</sub>が供給されないために、SO<sub>4</sub><sup>+</sup>が過剰となりNH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>のような形態をとることもあるが、今回はNH<sub>4</sub>が過剰であったため、中国大陸で(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>として生成し輸送されたと推定される。

有機物についても、酸化の指標となる質量数44（m44と表記、COOフラグメント）の質量濃度と有機物全量の比をとりケース1とケース2を比較した（図34）。m44と有機物の比はケース1、ケース2ともに0.18であり、両者に差はない。過去の観測と比較すると都市近郊では0.1

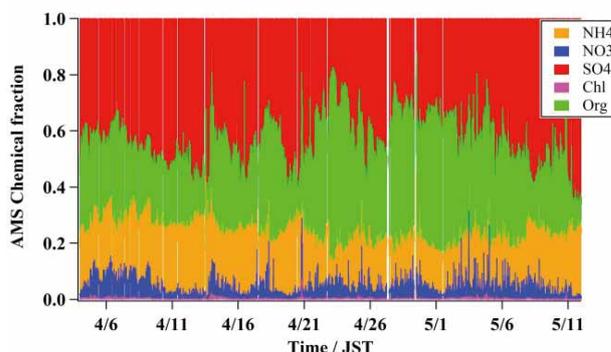


図33 Q-AMSで測定した粒子状物質の成分の割合

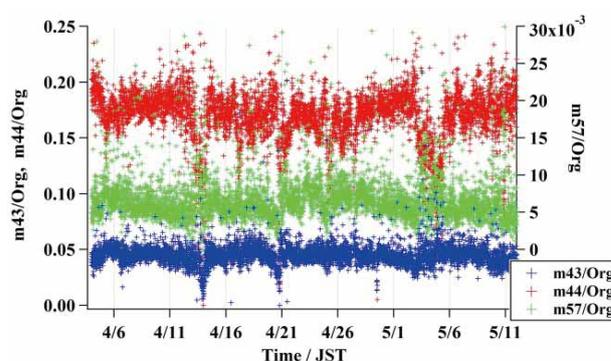


図34 Q-AMSで測定した有機物フラグメント（CH<sub>2</sub>CHO (m43)、COO (m44)、C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (m57)）の有機物総量 (Org) との比

以下であり長距離輸送されるに依り、0.2近くまで上昇する (Takegawa et al. 2005, Takami et al 2005, 2007)。したがって、今回の場合も長距離輸送されたと考えられる。

第4に輸送経路が異なることが考えられる。図35に後方流跡線解析の図を示す。計算にはNOAA HYSPLIT4を

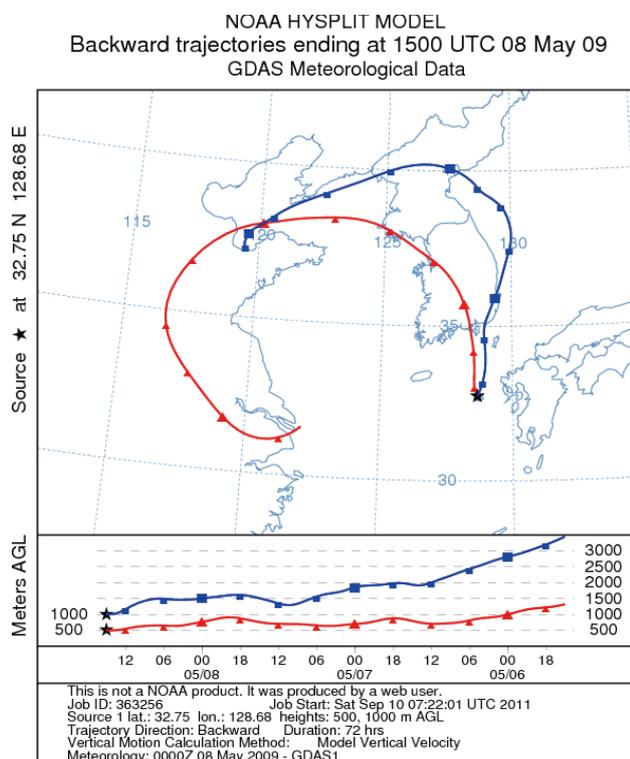
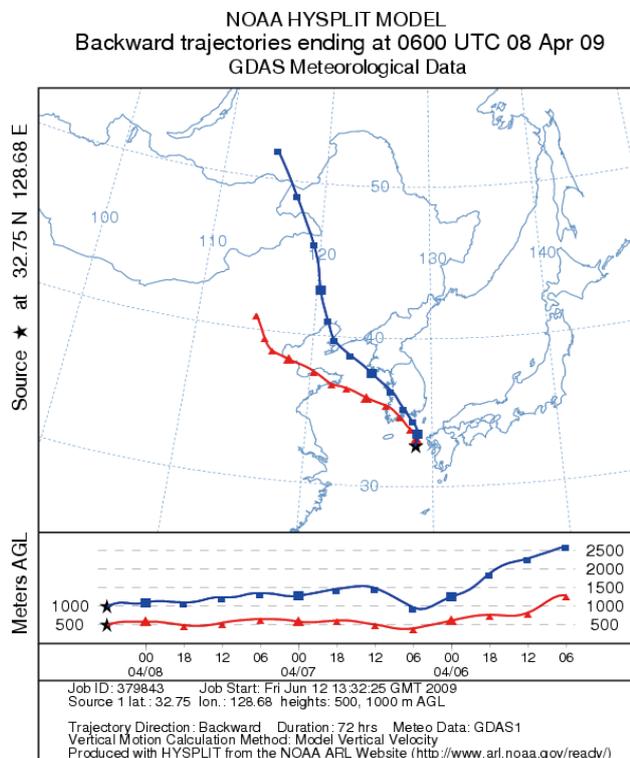


図35 2009年4月8日(上)と5月9日(下)のHYSPLITによる後方流跡線

用いた。4月8日の場合、500mを起点とする流跡線中国北京南部を通り中国山東半島を通過し、韓国南部を経由して福江島に到達している。1000mを起点とする流跡線では少し北寄りである。一方で5月9日の場合、500m、1000mともに上海から山東半島の間を通り、山東半島や渤海湾を通過し、韓国を経由して福江島に到達している。両方とも大陸から汚染物質が輸送される際の典型的な輸送パターンである。今回、北寄りの流跡線の場合に粒子状物質が多く観測されており、流跡線の経路の違いではケース1とケース2の差を説明できない。

化学組成や流跡線の解釈ではオゾンと粒子状物質の挙動の差を説明できないので、次節でCMAQを用いたシミュレーションを援用した考察を行う。

### 2.2.3.3 CMAQシミュレーションを用いたオゾン濃度変動の考察

図36にCMAQを用いたオゾン濃度のシミュレーション結果を示す。シミュレーションは観測をよく再現している。特に4月8日や5月9日の高濃度時期について観測結果と一致している。CMAQ計算において、発生源の寄与を推定するためそれぞれの領域の前駆物質の発生をゼロとして寄与を求めた。4月8日(ケース1)と5月9日(ケース2)を比較すると、両者とも中国の寄与が比較的大きい。ケース1では全体の半分程度であり、ケース2では全体の3分の1程度である。一方でシミュレーションによるとオゾン濃度において半分以上の寄与を占めるのは「Other」である。これは、中国、韓国、日

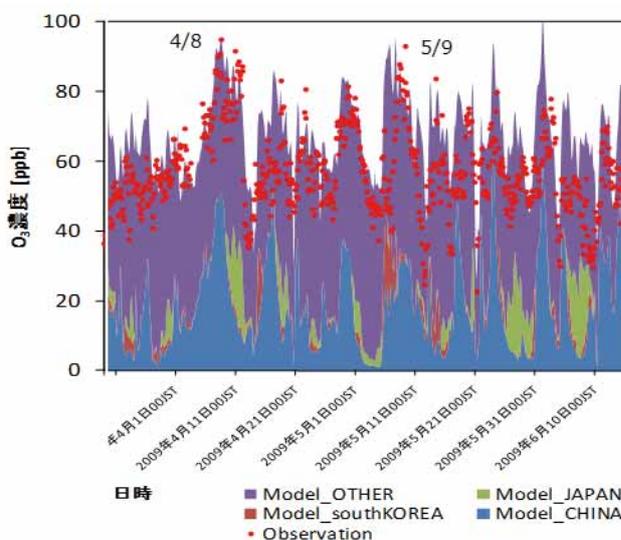


図36 CMAQを用いたオゾン濃度のシミュレーション結果

本以外を示しており、境界領域内の他の地域（東南アジア、自由対流圏など）や、境界領域外からの流入を表している。同様のシミュレーションを行ったとき、二次粒子（SO<sub>4</sub>）、CO、BCはほとんど中国起源である。オゾンも、中国起源だけをみると、二次粒子、CO、BCと同様の濃度変化を示す。しかしオゾンの場合、域外からの流入（日中韓以外）の寄与も大きく、5月9日は相対的に域外からの寄与が多いため、100ppbv程度の高濃度となり、粒子状物質やCOと異なる挙動を示した。

#### 2.3.3.4 以下に二次粒子とオゾンの挙動の差についてまとめる

- ・長崎県福江島において、オゾン、エアロゾルの測定を2009年4、5月に行った。
- ・その結果4月8日、5月9日に100ppbvを超えるオゾンを観測した。
- ・4月8日ではオゾンも粒子状物質も両方とも高濃度であった。5月9日は、オゾンは高いが粒子状物質は4月8日より低かった。
- ・有機物の比では、4月5月とも粒子は酸化されAgedであった。
- ・CMAQの計算ではオゾン濃度が良く再現されていた。4月、5月とも高濃度領域のオゾンが中国沿岸部から朝鮮半島を通過し福江および北部九州に到達することが再現された。
- ・今回の高濃度のオゾンおよびSO<sub>4</sub>は中国大陸からの輸送によってもたらされたと推測される。しかし、5月のオゾンでは計算の域外からの流入が多く、そのためオゾン濃度が高かった。

#### 参考文献

Allan, J.D., Jimenez, J.L., Coe, H., Bower, K.N., Williams, P.I., and Worsnop, D.R., 2003a. Quantitative Sampling Using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. Part 1: Techniques of Data Interpretation and Error Analysis, *Journal of Geophysical Research - Atmospheres*, Vol. 108, No. D3, 4090, doi:10.1029/2002JD002358

Allan, J.D., Coe, H., Bower, K.N., Williams, P.I., Gallagher, M.W., Alfarra, M.R., Jimenez, J.L., Worsnop, D.R., Jayne, J.T., Canagaratna, M.R., Nemitz, E., and McDonald, A.G., 2003b. "Quantitative Sampling Using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. Part 2: Measurements of Fine

Particulate Chemical Composition in Two UK Cities." *Journal of Geophysical Research - Atmospheres*, Vol. 108, No. D3, 4091, doi:10.1029/2002JD002359

Allan, J.D., Delia, A.E., Coe, H., Bower, K.N., Rami Alfarra, M., Jimenez, J.L., Middlebrook, A.M., Drewnick, F., Onasch, T.B., Canagaratna, M.R., Jayne, J.T., and Worsnop, D.R., 2004. Technical Note: Extraction of chemically resolved mass spectra from Aerodyne aerosol mass spectrometer data. *Journal of Aerosol Science*, 35: 909-922

Jayne, J.T., Leard, D.C., Zhang, X., Davidovits, P., Smith, K.A., Kolb, C.E., and D.R. Worsnop, D.R., 2000. Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles, *Aerosol Sci. Technol.*, 33, 49-70

Jimenez, J.L., Jayne, J.T., Shi, Q., Kolb, C.E., Worsnop, D.R., Yourshaw, I., Seinfeld, J.H., Flagan, R.C., Zhang, X., Smith, K.A., Morris, J., and Davidovits, P., 2003. Ambient Aerosol Sampling with an Aerosol Mass Spectrometer. *Journal of Geophysical Research - Atmospheres* 108 (D7), 8425, doi:10.1029/2001JD001213

Kleinman, L.I., Daum, P.H., Lee, Y., Nunnermacker, L.J., Springston, S.R. Weinstein-Lloyd, J., Rudolph, J. (2002) Ozone production efficiency in an urban area. *J. Geophys. Res.*, 107, 4733, doi:10.1029/2002JD002529

Sadanaga, Y., Yuba, A., Kawakami, J., Takenaka, N., Yamamoto, M., Bandow, H. (2008a) A gaseous nitric acid analyzer for remote atmosphere based on the scrubber difference / NO-ozon chemiluminescence method. *Anal. Sci.*, 24, 967-971

Sadanaga, Y., Imabayashi, H., Suzue, T., Kimoto, H., Kimoto, T., Takenaka, N., Bandow, H. (2008b) Quantitative reduction of particulate nitrate to nitric oxide by molybdenum catalyst: Implications for NO<sub>y</sub> measurements in the marine boundary layer. *Geophys. Res. Lett.*, 35, L21810, doi:10.1029/2008GL 035557

Sadanaga, Y., Fukumori, Y., Kobashi, T., Nagata, M., Takenaka, N., Bandow, H. (2010) Development of a selective light-emitting diode photolytic NO<sub>2</sub> converter for continuously measuring NO<sub>2</sub> in the atmosphere. *Anal. Chem.*, 82, 9234-9239

Suthawaree, J., S. Kato, A. Takami, H. Kadana, M. Toguchi, K. Yogi, S. Hatakeyama, Y., Kajii 2008 *Atm. Env.*, 42,

Takami, A., Miyoshi, T., Shimono, A., and Hatakeyama, S., (2005) Chemical composition of fine aerosol measured by AMS at Fukue Island, Japan during APEX period. *Atmospheric Environment* 39, 4913-4924

Takami, A., T. Miyoshi, A. Shmono, N. Kaneyasu, S. Kato, Y. Kajii, and S. Hatakeyama (2007) Transport of anthropogenic aerosols from Asia and subsequent chemical transformation, *J. Geophys. Res.*, accepted in April 2007, doi:10.1029/2006JD008120

Takiguchi, Y., Takami, A., Sadanaga, Y., Lun, X., Shimizu, A., Matsui, I., Sugimoto, N., Wang, W., Bandow, H., Hatakeyama, S. (2008) Transport and transformation of total reactive nitrogen over the East China Sea. *J. Geophys. Res.*, 113, D10306, doi:10.1029/2007JD009462

Yuba, A., Sadanaga, Y., Takami, A., Hatakeyama, S., Takenaka, N., Bandow, H. (2010) Measurement system for particulate nitrate based on the scrubber difference NO-O<sub>3</sub> chemiluminescence method in remote areas. *Anal. Chem.*, 82, 8916-8921

## 2.3 非メタン炭化水素の観測と動態解析

### 2.3.1 非メタン炭化水素 (NMHC) の測定法

#### 2.3.1.1 NMHC連続測定システムの構築

本研究では、全自動低温大気濃縮/キャピラリーガスクロマトグラフ (GC) システムを用いて、NMHCの連続観測を実施した。本システムは環境省環境技術開発等推進費「大気中非メタン炭化水素の成分別リアルタイム測定システムの開発に関する研究」(平成18~19年度)(横内, 2008)において開発したものであり、無人条件下でNMHC(炭素数2~8)の毎時間観測と自動データ解析が可能である。大気濃縮装置は、冷凍器(MMR社製CC2006)内に置いた2個のマイクロトラップとバルブ、ヒータ、除湿のためのナフィオンチューブ等で構成される。1段目のトラップ(外径1/16"のSUS管)にはCarboxene 1000(60/80 mesh 約12mg)、Carbopak B(60/80 mesh 約3mg)とガラスビーズ(60/80 mesh 約3mg)を充填し、2段目のトラップ(外径1/32"のSUS管)にはTenax TA(60/80 mesh 約0.7mg)とガラスビーズ(60/80 mesh 約2.7mg)を充てんした。大気試料は観測小屋に隣接する高さ約5mのポール上部から5 L/minの流速で引き込み、その一部を濃縮装置に導入した。GCは水素炎イオン検出器(FID)2基を備え、ディーンズスイッチで切り替えられる2本のカラムを使用した。炭素数2~8のNMHCを測定対象として、ベンゼン以下の低沸点成分はアルミナプロットカラム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> plot, 0.32mmID × 30m × 5μm, Varian社製)により、トルエンより高沸点成分はHP-5カラム(methyl siloxane, 0.32mmID × 30m × 1μm)により分離した。1時間に1回の測定を行い、12時間あるいは24時間毎に定量用標準ガス(1ppb)を分析した。装置の概略を図37と写真2に示す。

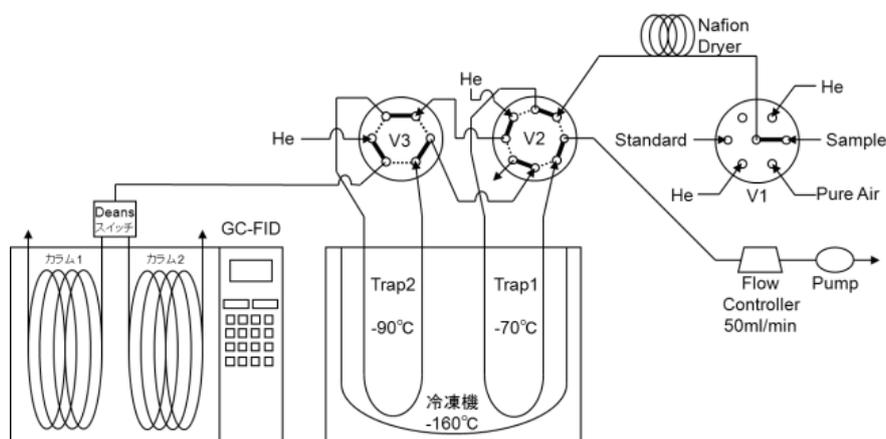


図37 NMHC連続測定システムの概略図



写真2 GC-FIDと大気濃縮装置

### 2.3.1.2 オゾンによるNMHC測定に対する妨害の評価

NMHCにはプロピレンのようにオゾンとの反応性が高いオレフィン化合物も含まれる。低温濃縮が必要となるNMHC測定では、大気試料と共に濃縮されたオゾンが加熱脱着時にNMHCの一部を分解してしまう恐れが指摘されている。このオゾン除去するオゾンスクラバーとして、二酸化マンガンを塗布した銅製の網に通気する方法が知られているが、我々の予備試験では、予期せぬ触媒反応によると考えられる不純物ピークが見られた。そのため、Koppmannら(1995)が報告している加熱したステンレス管をオゾンスクラバーとする方法を新たに検討した(以下、SUS管加熱型オゾンスクラバーと呼ぶ)。オゾン除去効率を調べるために、1mの1/8”SUS管をリング上に丸め、約70℃に加熱したものをSUS管加熱型オゾンスクラバーとして、環境大気を通し、スクラバーの加熱と非加熱を交互に繰り返して、オゾン濃度を測定した。その結果、環境中オゾン濃度が60ppb程度の場合であっても、本スクラバーの使用によって3～4ppbまで減少することが確認できた(図38)。また、NMHC標準ガス

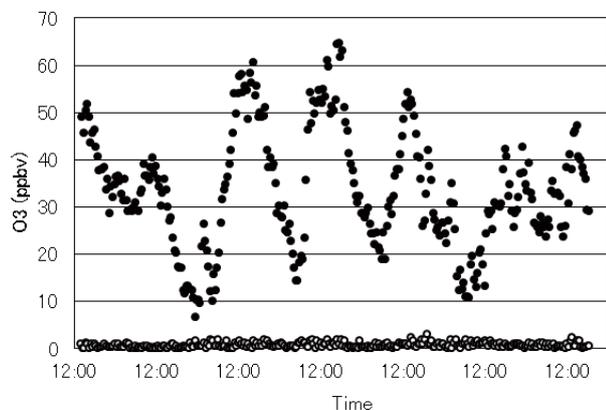


図38 SUS管加熱型オゾンスクラバーによるオゾン除去効果の試験結果 (●:スクラバー無し、○:スクラバー有り)

を用いた試験の結果、SUS管加熱型オゾンスクラバーによってNMHCの吸着・分解が起きないことを確認した。

2010年7月に本スクラバーを福江の観測システムに取り付けて、オゾン除去が特に必要であるかどうかの試験を行った。大気サンプルを濃縮装置に導入するラインを2つに分け、一方はオゾンスクラバーを通し、他方はオゾンスクラバーのない状況で交互測定を行った。その結果、図39に示すように、オゾンとの反応性が高いエチレンやプロピレンを含むいずれのNMHCにもスクラバーの有無(オゾン濃度の差)による有意な違いは認められなかった。この理由として大気の採取口から濃縮装置間のステンレス管(1/4インチ、2m)を通過する間にオゾン濃度が減少している可能性が考えられる。また、濃縮装置のステンレス製バルブを約70℃に保温していることも、上記スクラバーと同様の効果をもたらしているかも知れない。以上の結果を基に、本NMHC観測では、オゾン除去の必要性はないと結論づけた。

### 2.3.2 観測結果

#### 2.3.2.1 NMHCの濃度変動

測定対象としたNMHCは炭素数2～6のアルカン類、エチレン、プロピレン、アセチレン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、m-, p-キシレン、o-キシレン、スチレン、イソプレン、trans-ブテン、1-ブテン、i-ブテン、cis-ブテンの21成分としたが、ブテン類とスチレンの濃度は極めて低く、多くの場合、検出限界以下であった。そのため、これらの解析は本報告に含めない。また、トラップ充填剤やナフィオンチューブによる汚染問題などのため、一部のデータ(観測開始から2009年7月までと2010年7月の一部のベンゼンと観測開始から2009年9月までのベンゼン以外の芳香族とプロピレン)が欠測となった。

2008年12月～2011年7月までに観測されたエタン、プロパン、n-ブタン、n-ペンタン、n-ヘキサン、エチレン、アセチレンの時系列データを、各月の平均(メジアン)濃度の変動(赤丸)と共に図40に示す。いずれの成分も冬季に最大、夏季に最低となるような濃度変動を示した。月平均濃度の最大値はC3～C6アルカンについては、12月～1月に観測されたが、大気寿命の長いエタンはやや遅れた時期(1～3月)に最大となった。エチレンとプロパン濃度には経年的な減少傾向が見られたが、他の成分については3年間に有意な変化はなかった。

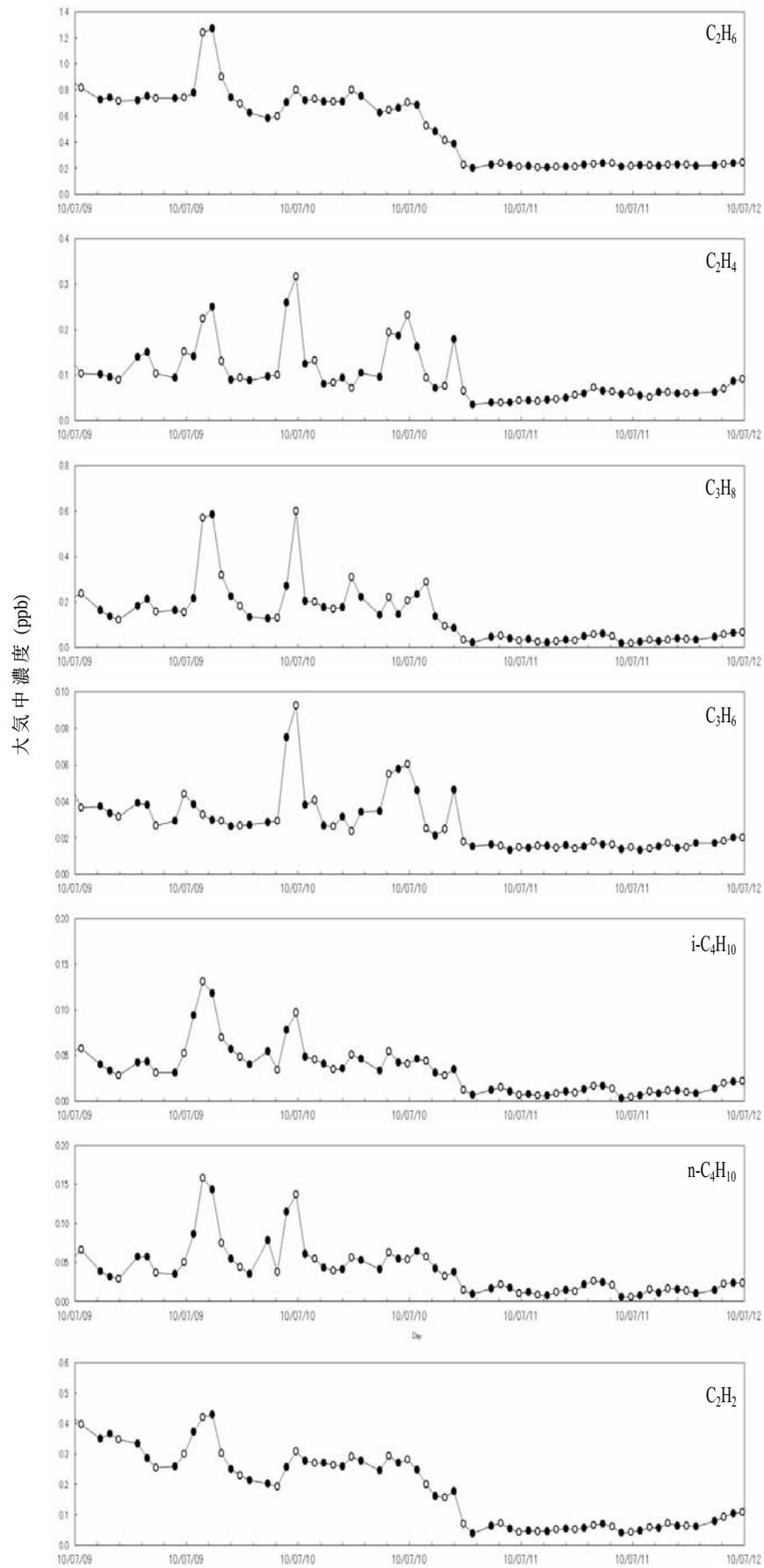


図39 オゾンスクラバー使用と不使用による大気中の交差測定 (2010年7月、福江ステーション)  
○：オゾンスクラバーなし、●：オゾンスクラバーあり

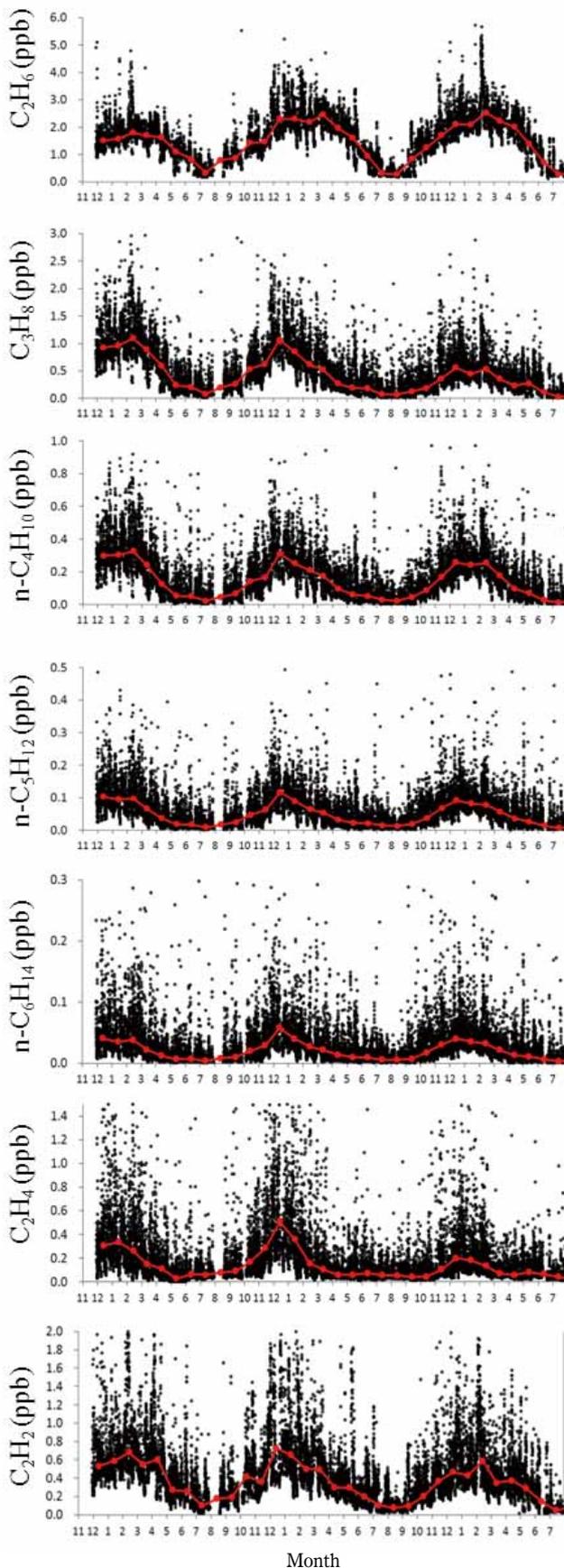


図40 NMHC濃度の時系列変化 (2008年12月~2011年7月)

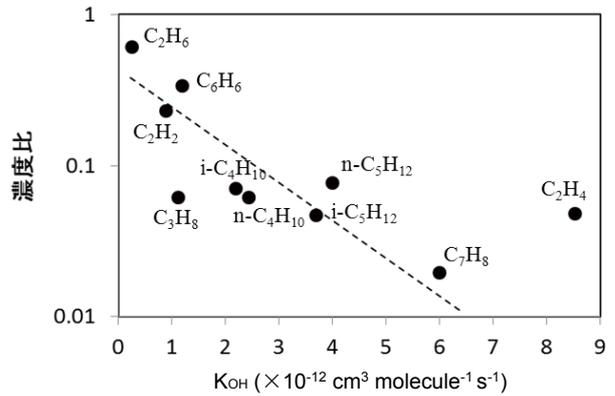


図41 福江島におけるNMHC濃度 (2010年平均) /さいたま市におけるNMHC濃度 (2007年平均) 比vs. OHラジカルとの反応速度定数

これまでに報告されている NMHC 観測例との比較から、福江で観測された平均濃度は離島や山岳地域などのバックグラウンド値に近いことが分かった。たとえば、燃焼起源NMHCとして代表的なアセチレンについて、福江の2010年平均濃度は0.38ppbであるのに対して、北京：20.9ppb (2006年夏, Duan et al., 2008)、父島：0.45ppb (1997-1998, Kato et al., 2001)、Tengchong：0.78ppb, Lin'an：2.18ppb, Jianfeng Mountain：0.39ppb (2004年春, Tang et al., 2009)、八方尾根：0.36~0.80ppb (Sharma et al., 2000)、東京：2.54ppb (2004年冬, Shirai et al., 2007)、0.75ppb (2004年夏, Shirai et al., 2007)、埼玉：1.33ppb (2007年, 横内, 2008) が報告されている。また、2007年にさいたま市で観測されたNMHC (横内, 2009) との比較では、反応性の高いものほど濃度の差が顕著になる傾向が見られた (図41)。

### 2.3.2.2 NMHCの組成変化

2009年のデータでは芳香族NMHCの欠測が多いため、2010年のデータについて、NMHC組成の季節変化を解析した。1月~12月の各月について、エタン、プロパン、ブタン (n-ブタン+i-ブタン)、ペンタン (n-ペンタン+i-ペンタン)、n-ヘキサン、エチレン、プロピレン、アセチレン、ベンゼン、トルエン、キシレン類 (エチルベンゼン+o-, m-, p-キシレン) の組成比 (%) を面グラフで図42に示す。また、それらの全濃度を折れ線グラフとして図中に加えた。

大半の期間、エタンが最多成分であり、その割合はNMHC全濃度と顕著な逆相関を示すことが分かる。発生源からの直接的な影響が大きい場合、NMHC全濃度が高

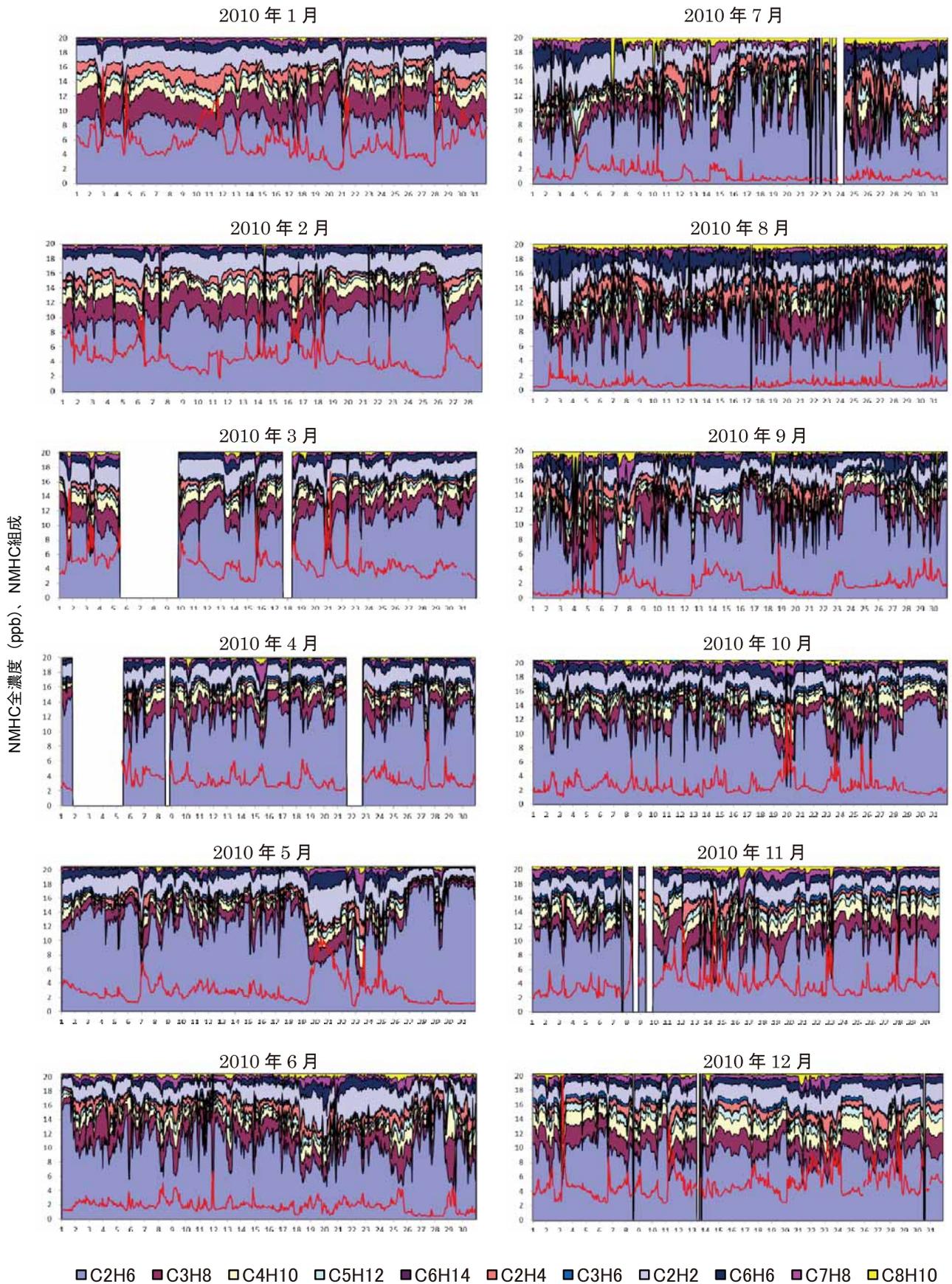


図42 人為起源NMHCの組成比と全濃度（2010年1月～12月）  
 但し、7月9日～23日のベンゼンは欠測。

くなると共にエタンよりも反応性の高いNMHCの割合が増すことが多く、逆にバックグラウンド大気が流入した場合には、NMHC全濃度が減少し、高反応性NMHCの割合も減るためと考えられる。また、1～3月に比べて、7～9月には短時間で頻繁に組成比が変わっている。夏季にはNMHC濃度が低く、その結果、近傍の小規模な排出による影響が他の季節に比べて顕著になるためと考えられる。このような近傍の汚染の中で、プロパン漏れと見られる影響が特に顕著であった。

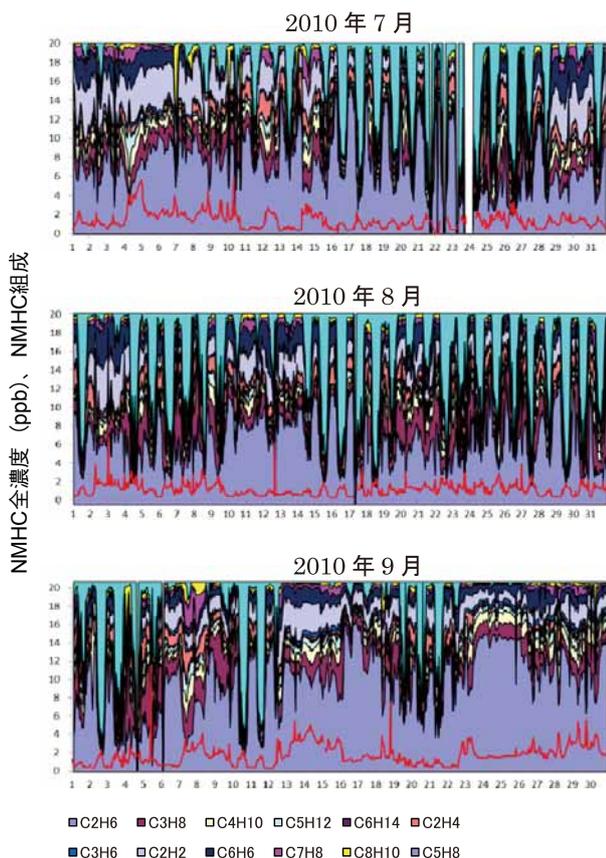


図43 NMHC (イソプレンを含む) の組成比と全濃度 (2010年7～9月)、但し、7月9日～23日のベンゼンは欠測。



図44 福江島の植生分布

上記の人為起源NMHCに植物から放出されるイソプレンを加えた組成を見ると、6月中旬～9月中旬にはイソプレンの寄与が顕著であった。イソプレンを加えた場合の6月～9月のNMHC組成を図43に示す。晴天の日中にはイソプレンが最多成分となり、全NMHC濃度の80%を占めることもあり、全NMHC濃度も日中に高濃度となる日変化を示した。このようなNMHCの組成変化は、夏季には南から大気が流入することが多く、サンプリング地点の南側に広がる森林 (図44) の影響を受けるためと考えられる。幸い、イソプレンなどの植物起源NMHC放出が盛んな夏季には中国大陸からのNO<sub>x</sub>の輸送が少なく、北米の森林地域に見られるような植物起源NMHCと都市起源NO<sub>x</sub>による高濃度オキシダントの問題発生には至っていない。

### 2.3.3 春季高濃度オゾンエピソード時のNMHCの特性

2.2節で詳しく述べられたように、2009年4～5月と2010年4～5月に高濃度オゾンが観測された。ここでは、その時期のNMHCの特徴を解析する。図45と図46には、それぞれ2009年と2010年の4～5月におけるNMHC全濃度とオゾン濃度および一酸化炭素 (CO) 濃度をプロットする。2.3.2で述べたとおり、2009年4～5月には一部成分のデータに欠測があり、この期間の全NMHCには芳香族とプロピレンは含まれていない。

一次汚染物質であるNMHCとCOは互によく似た変動を示したが、二次汚染物質であるオゾンとは明白な相関を示さなかった。ここでは、図中に1～6で示した期間 (1: 2009年4月7～12日、2: 4月29日～5月1日、3: 5月7日～9日、4: 2010年5月8日、5: 5月20日～21日、6: 5月24日～25日) の高濃度オゾンエピソードを取り上げる。エピソード1と5では、NMHCとCOも高濃度であったが、その他のエピソード時にはそれらの濃度にあまり大きな増加はみられなかった。エピソード1と5の場合、福江に到達した低層の大気はいずれも中国大陸から大都市である青島～上海付近を通過してきている (2009年4月7日については図11、2010年5月20日については図47を参照)。このような気団中のNMHCがどのような反応を受けているかを見るために、上海の近郊都市であるLin'anで報告されているNMHC組成 (Tang et al., 2009) との比較を試みた。5月20日に福江で観測されたNMHC各成分とLin'anにおける春季濃度の比を各成分のOHラジカル反応速度定数に対してプロットしたものが、

図48である。この図から、プロピレン以外は概ね反応性が高い成分ほど、福江での観測濃度がより低くなっていることが分かる。反応性が著しく高いプロピレンについては、輸送中にほとんど消失してしまい、近傍からのわずかな排出にも影響されやすいと考えられる。この近似

線の傾きは、反応時間がトラジェクトリーから推定される約2日間と考えると、輸送中の平均OHラジカル濃度が $1.2 \times 10^6 \text{ molecule cm}^{-3}$ 程度である場合に相当する。より高濃度汚染から出発していれば、さらにこの値は大きくなる。しかし、実際には汚染の少ない大気との混合（希

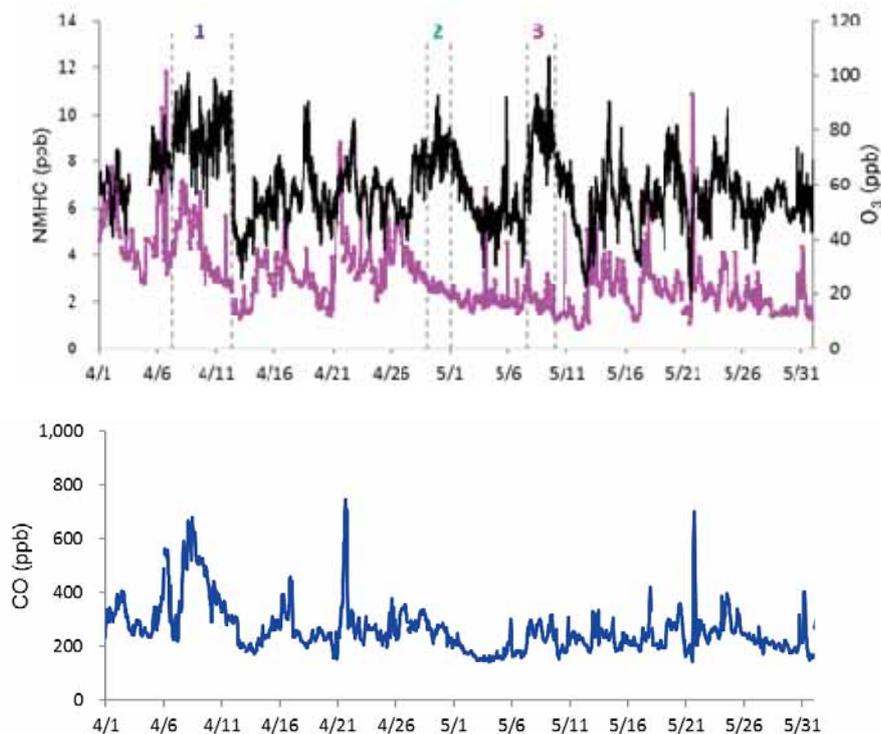


図45 2009年4月～5月に観測された全NMHC (—) とオゾン (—) 濃度 (上図) およびCO (—) 濃度 (下図)。

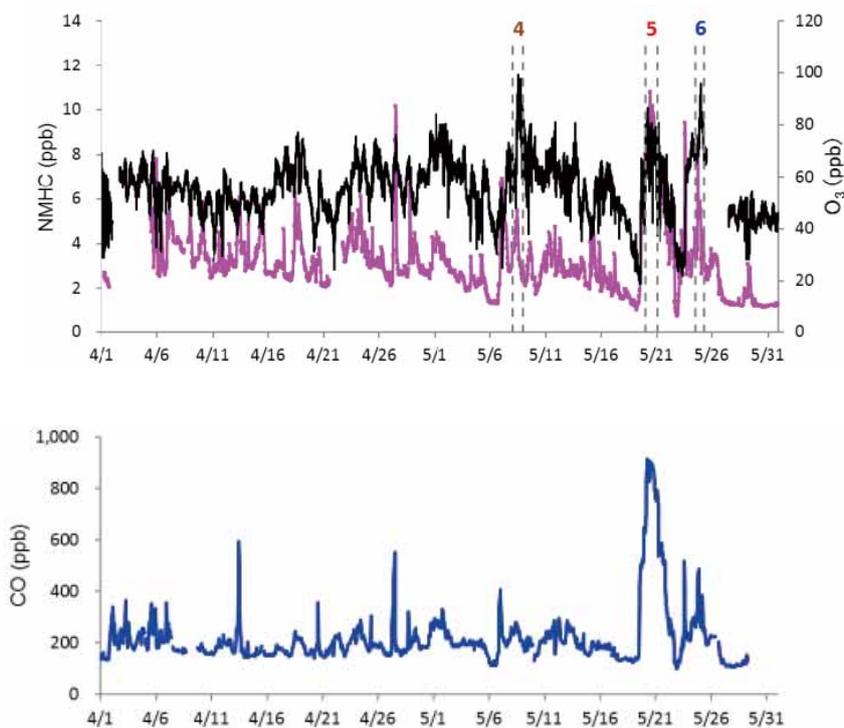


図46 2010年4月～5月に観測された全NMHC (—) とオゾン (—) 濃度 (上図) およびCO (—) 濃度 (下図)。

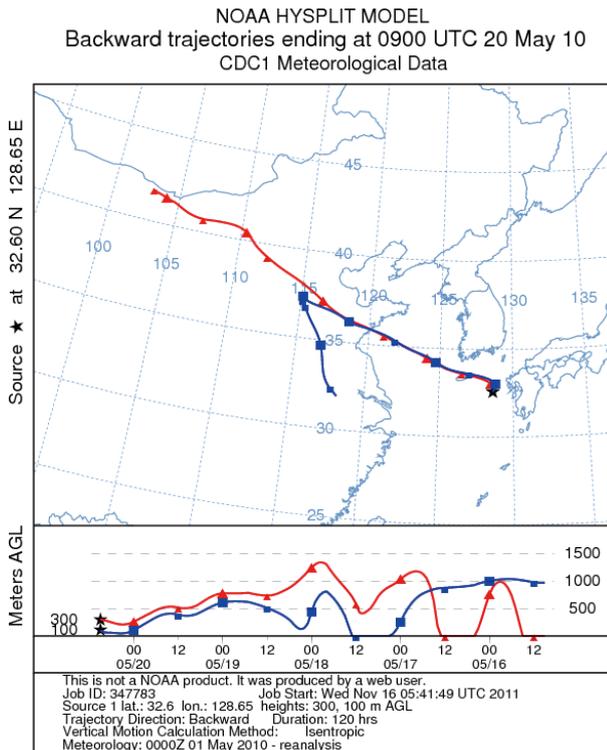


図47 2010年5月20～21日に観測されたエピソード期間の後方流籍船（現地時5月20日18時）HYSPLIT trajectory modelによる

積)によっても同様に高反応性NMHCの相対濃度は小さくなる (McKeen & Liu, 1993)。そのため、反応と希釈(混合)を考慮して、反応履歴を解析する必要がある。

仮に、反応性の異なる3成分A, B, Cについて、気団内で反応のみによって消失するケースを考えると、3成分の濃度の間には次式が成り立つ。

$$\ln([A]/[C]) = \frac{(k_A - k_C)}{(k_B - k_C)} \cdot \ln([B]/[C]) + \ln([A]_0/[C]_0) - \frac{(k_A - k_C)}{(k_B - k_C)} \cdot \ln([B]_0/[C]_0)$$

ここで、 $k_A$ ,  $k_B$ ,  $k_C$ : 成分A, B, Cの反応速度定数、 $[A]_0$ ,  $[B]_0$ ,  $[C]_0$ : 成分A, B, Cの初期濃度

一方、3成分の反応性が $A > B > C$ であるとする、 $[A]/[C]$ と $[B]/[C]$ の値はバックグラウンド大気による希釈によっても減少する。バックグラウンド大気中では反応性の最も低い成分Cが卓越しているためである。Cに比べてAとBの反応性がずっと大きければ(従って、清浄空気中のBとCの濃度はほぼ0とみなせる場合)、 $[A]/[C]$ と $[B]/[C]$ の比は一定に保たれる。つまり $\ln([B]/[C])$ に対して $\ln([A]/[C])$ をプロットすれば、その傾きは1になる。実際の大气中では反応と混合が起こりえるため、 $\ln([A]/[C])$

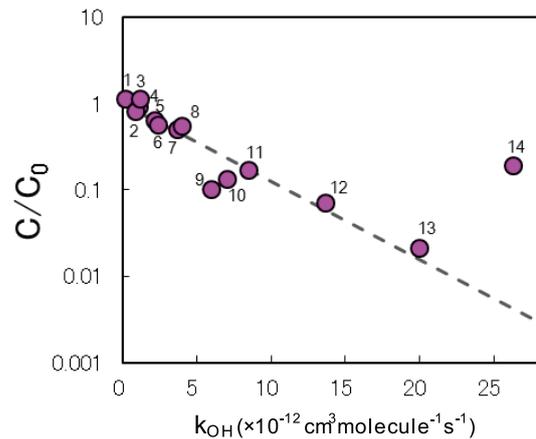


図48 2010/5/20 4:00に観測されたNMHC濃度の減少率とOH反応速度定数の関係(初期値として、Lin'an Stationにおける4～5月の平均観測濃度(Tang et al., 2009)を使用)  
1: ethane, 2: acetylene, 3: propane, 4: benzene, 5: i-butane, 6: n-butane, 7: i-pentane, 8: n-pentane, 9: toluene, 10: ethyl benzene, 11: ethylene, 12: o-xylene, 13: m-, p-xylene, 14: propylene

vs.  $\ln([B]/[C])$ のプロットでは、それらの排出割合に相当するポイントで交差する傾き1の直線(希釈ライン)と傾き $(k_A - k_C)/(k_B - k_C)$ の直線(反応ライン)で挟まれた領域内にデータが分布することになる。

そこで、本研究では、反応性の異なる3成分として、エタン、プロパン、n-ブタンを選び、 $[\text{プロパン}]/[\text{エタン}]$ 比に対して $[\text{n-ブタン}]/[\text{エタン}]$ 比を対数プロットして、反応と希釈の効果を調べた(図49)。上図が2009年4～5月、下図が2010年4～5月で、全データを灰色、高濃度オゾンエピソード1～6期間中のデータをカラーで色分けて示した。ここで、反応ラインの傾きは、OHラジカルとの反応速度定数( $k_{\text{エタン}} = 0.254 \times 10^{-12}$ ,  $k_{\text{プロパン}} = 1.12 \times 10^{-12}$ ,  $k_{\text{n-ブタン}} = 2.44 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )から2.52と求められた。また、東京都心部で過去(2003年冬)に観測された値を大都市における排出割合と仮定して、n-ブタン/エタン比とプロパン/エタン比の初期値をそれぞれ0.49, 1.03とした。これらを基に反応ラインと希釈ラインを図に実線で加えた。2009年の観測データの大半はこの両線で挟まれた領域内に分布した(図49上)。エピソード1期間のデータは反応ラインに近く、エピソード3期間には希釈効果がより支配的である可能性が示された。従って、期間1については、反応のみを考慮した上記の解析結果は妥当であると考えられる。一方、期間3については、2.2.3項で二次粒子、CO、BCの観測結果とシミュレーション結果を基に詳しく解析した結

果、高濃度オゾンには域外からの寄与が多いことが示されている。特に、5月7日には台風が本州南方海上にあり、大気の混合が盛んであった可能性がある。期間2には朝鮮半島を経由した気団が来ているが、期間1に比べると、その組成比には希釈の影響が見られる。中国よりも近い朝鮮半島からの輸送気団中では反応が十分に進んでいない可能性がある。

2010年の場合（図49下）、全体のデータが2009年よりも左側（低プロパン側）にシフトしている。このことはプロパン濃度の経年変化が減少傾向を示していることと整合する。そこで、プロパン濃度の初期値を25%減らした場合の反応・希釈ラインを破線で示すと、ほとんどのデータが、この領域内に含まれた。期間5の高濃度オゾンエピソード時のデータは反応ライン近くに分布し、期間4と6のエピソード時のデータはほぼ希釈ライン上にある。後方流跡線解析の結果は、期間6のケースも期間5（図47）と同様に、大気は上海付近を通過しているものの、大陸を離れてから福江に到達するまでの時間は

約1日足らずであることを示した。天気図によれば、この間雨天～曇天であり、NMHCの反応は進まなかったものと考えられる。同様に、大雨であった前日（5月23日）午前のデータを同じ図にプロットすると（緑×印）、やはりNMHCはほとんど反応を受けていないことが分かる。期間4のケースは韓国を経由しているが、こちらも反応よりは希釈が卓越している。この気塊中のNMHCの主要な発生源が韓国であれば、短い輸送時間中に反応が進まなかったものと考えられる。このように、福江で観測される高濃度オゾンエピソードには、それぞれNMHCの反応履歴に大きな違いのあることが分かった。NMHCの反応が進んでいる場合には、中国などから輸送される汚染大気中の光化学的な生成が高濃度オゾンの要因になっていると考えられるがNMHCの反応が進んでいないケースについては、光化学生成オゾン以外の寄与が示唆されるが、中国大陸内において光化学生成された高濃度オゾンの気団に新たにNMHCに富む汚染が加わった可能性も否定できない。

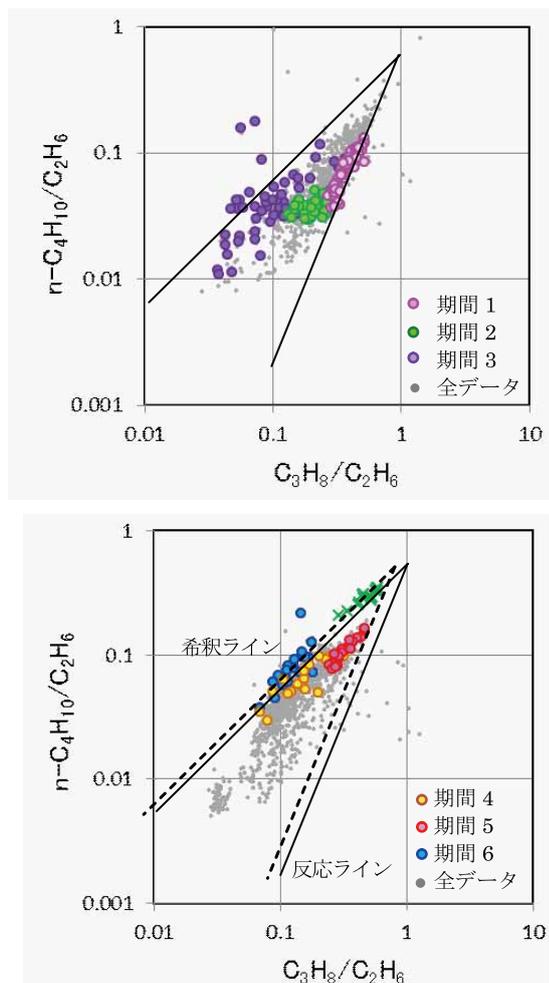


図49 n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> vs. n-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>  
上：2009年4～5月、下：2010年4～5月

福江島で観測されるNMHCの特徴は、以下のようにまとめられる。

- ・ NMHCの年平均濃度は概ね離島、山岳地などのバックグラウンドレベルにある。
- ・ アジア大陸からの遠距離輸送の他に近傍の汚染の影響も受けて、特に夏季には濃度組成の変化が大きい。
- ・ 汚染時には高反応性成分の割合が高くなる傾向が認められる。
- ・ 春の高濃度オゾンエピソードのうち、中国から高レベルの汚染大気が入るケースでは、輸送中の光化学反応履歴がNMHC組成に反映されている。
- ・ 発生源からの輸送時間が短い場合や雨天時にはNMHC組成に輸送中の反応の影響は余り見られない。

以上、福江で観測される高濃度オゾンエピソードにはNMHCが直接的に関わるケースとそうでないケースのあることが分かった。前者のタイプの高濃度オゾンは、今後中国から排出されるNMHC量が増えた場合、さらに深刻になる可能性があると考えられる。

#### 参考文献

Duan J., Tan J., Yang L., Wu S., Hao J. (2008) Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic

compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing, Atmos. Research, 88, 25-35

Kato, S.; Pochanart, P.; Kajii, Y., Measurements of ozone and nonmethane hydrocarbons at Chichi-jima island, a remote island in the western Pacific: long-range transport of polluted air from the Pacific rim region. Atmospheric Environment 2001, 35 (34), 6021-6029

McKeen, S. A.; Liu, S. C., Hydrocarbon ratios and photochemical history of air masses. Geophysical Research Letters 1993, 20 (21), 2363-2366

Sharma, U. K.; Kajii, Y.; Akimoto, H., Seasonal variation of C-2-C-6 NMHCs at Happo, a remote site in Japan. Atmospheric Environment 2000, 34 (26), 4447-4458

Shirai, T.; Yokouchi, Y.; Blake, D. R.; Kita, K.; Izumi, K.; Koike, M.; Komazaki, Y.; Miyazaki, Y.; Fukuda, M.; Kondo, Y., Seasonal variations of atmospheric C(2)-C(7) non-methane hydrocarbons in Tokyo. Journal of Geophysical Research-Atmospheres 2007, 112 (D24)

Koppmann, R.; Johnen, F. J.; Khedim, A.; Rudolph, J.; Wedel, A.; Wiards, B., The influence of ozone on light non-methane hydrocarbons during cryogenic preconcentration. Journal of Geophysical Research-Atmospheres 1995, 100 (D6), 11383-11391

Tang, J. H.; Chan, L. Y.; Chang, C. C.; Liu, S.; Li, Y. S., Characteristics and sources of non-methane hydrocarbons in background atmospheres of eastern, southwestern, and southern China. Journal of Geophysical Research-Atmospheres 2009, 114

横内陽子, 大気中非メタン炭化水素の成分別リアルタイム測定システムの開発に関する研究, 環境省環境技術開発等推進費終了報告書2009 (平成18~19年度)

## 2.4 光化学越境大気汚染のモデル解析

### 2.4.1 モデルと通年観測結果の比較

アジア大陸から輸送されるオゾンやエアロゾルによる越境汚染影響を把握するために、東アジアスケールの広域大気汚染シミュレーションモデル (2.1.2 節参照) を使って解析した。本節では、2009年1年間を対象に、福江島におけるオゾン、窒素酸化物、粒子状物質、非メタン炭化水素の地上観測濃度とモデル濃度を比較することによって、モデルの再現性について検討する。図50~56は地上濃度の時間変化に関するモデルと観測の比較結果を、また、表1はモデル再現性のまとめを示す。

図50はオゾン (O<sub>3</sub>) の地上濃度に関するモデルと観測の比較結果を示す。ここで、モデルは発生源地域別 (中国、韓国、日本、その他) 寄与濃度の積み上げ図として

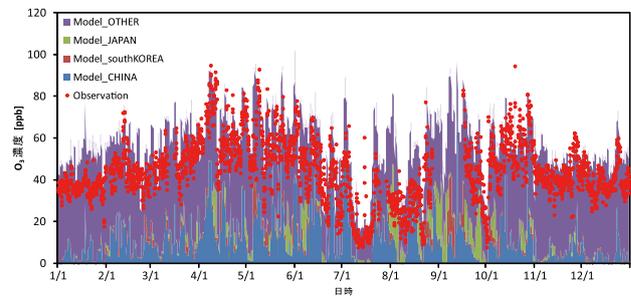


図50 2009年1年間の福江島におけるO<sub>3</sub>の地上濃度の観測 (赤丸) とモデルの比較。モデルは中国 (青)、韓国 (赤)、日本 (緑)、その他 (紫) の寄与濃度の積み上げで示す。

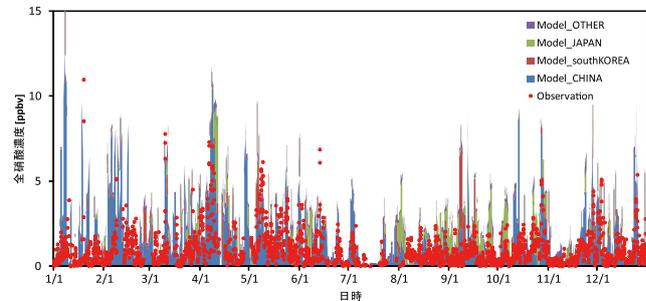
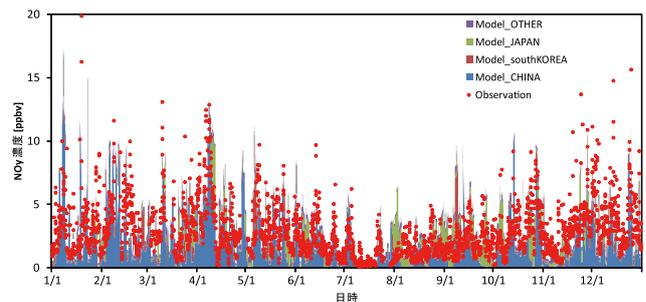


図51 2009年1年間の福江島におけるNO<sub>y</sub>と全硝酸の地上濃度の観測 (赤丸) とモデルの比較。モデルは中国 (青)、韓国 (赤)、日本 (緑)、その他 (紫) の寄与濃度の積み上げで示す。

示す。モデルは $O_3$ を全体的にやや過大評価しており、特に夏季にその傾向が強い。しかし、季節変動のような長期的な時間変動を良く再現している。

図51は $NO_y$ と全硝酸に関する比較図を示す。 $NO_y$ については、濃度レベルも時間変動も共に良く再現している。一方、全硝酸に関しては過大評価するケースが多く、全硝酸とともにナイトレート（図52参照）も過大傾向にある。一方、図には示さないが $NO_x$ は過少であるため、見かけ上、 $NO_y$ を良く再現していることになる。ナイトレートもしくは全硝酸を過大評価する主因としては、モデルでは粗大粒子を考慮してないため、ナイトレート全体としての乾性沈着を過小評価していることがあげられる。

図52は、Q-AMSで測定された微小粒子状物質濃度との比較結果を示す。ここで、モデルの有機炭素を1.6倍して有機粒子(OA)とした。モデルは、アンモニウム( $NH_4^+$ )とサルフェート( $SO_4^{2-}$ )を良く再現するが、ナイトレート( $NO_3^-$ )を過大評価、OAを過小評価する。ナイトレートを過大評価する要因は前述したとおりである。一方、多くの先行研究と同様にOAを過小評価する。

NMHCの比較結果を図53～56に示す。アルカン類（図53～55）については、エタン( $C_2H_6$ )とペンタン(i-

$C_5H_{12}+n-C_5H_{12}$ )はやや過少、ヘキサン( $C_6H_{14}$ )はやや過大、[アセチレン( $C_2H_2$ ) + プロパン( $C_3H_8$ )]とブタン(i- $C_4H_{10}+n-C_4H_{10}$ )については大幅に過少（特に冬季に過大傾向が大きい）となっている。また、アルケン類（図56）については、エチレン( $C_2H_4$ )もプロペン( $C_3H_6$ )もともに大幅に過少評価している。このように、NMHC成分によってモデルの再現性は大きく異なることが特徴的であり、少なくとも排出インベントリ（特に寄与率が高い中国における）に問題・課題があることが強く示唆される。図57は各NMHC成分のエタンに対する濃度比を示す。

ブタンとペンタンの対エタン比については、観測結果とモデル結果がほぼ整合しており、インベントリの信頼度は比較的高いと考えられる。一方、その他のNMHC成分に関するモデル組成比は観測結果に比べて大幅な過少となっており、これらの成分の排出量（とりわけ寄与率が高い中国の排出量。表2参照）が過少となっている可能性が高い。

以上の結果から、モデルは観測濃度を概ね的確に捉えているが、NMHC成分やナイトレートについては今後の課題である。

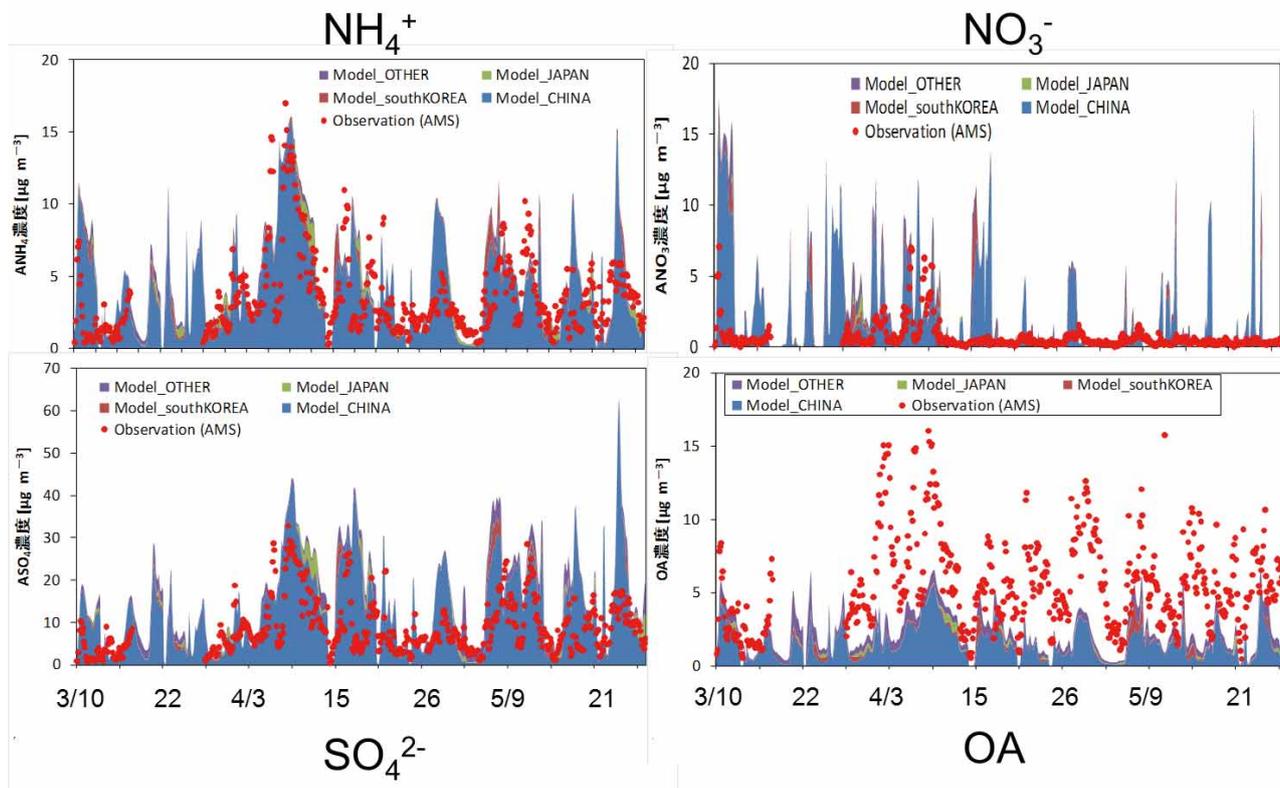


図52 2009年3～5月の福江島における粒子状物質の観測（Q-AMS測定；赤丸）とモデルの比較。モデルは中国（青）、韓国（赤）、日本（緑）、その他（紫）の寄与濃度の積み上げで示す。

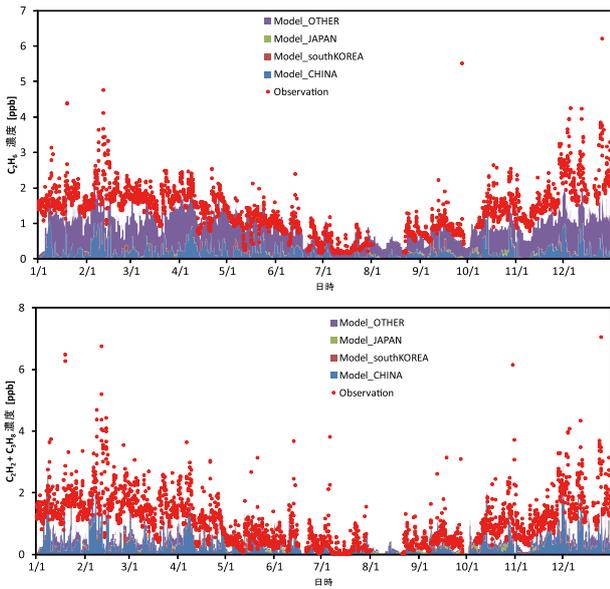


図53 2009年1年間の福江島における $C_2H_6$ と $(C_2H_2+C_3H_8)$ の地上濃度の観測(赤丸)とモデルの比較。モデルは中国(青)、韓国(赤)、日本(緑)、その他(紫)の寄与濃度の積み上げで示す。

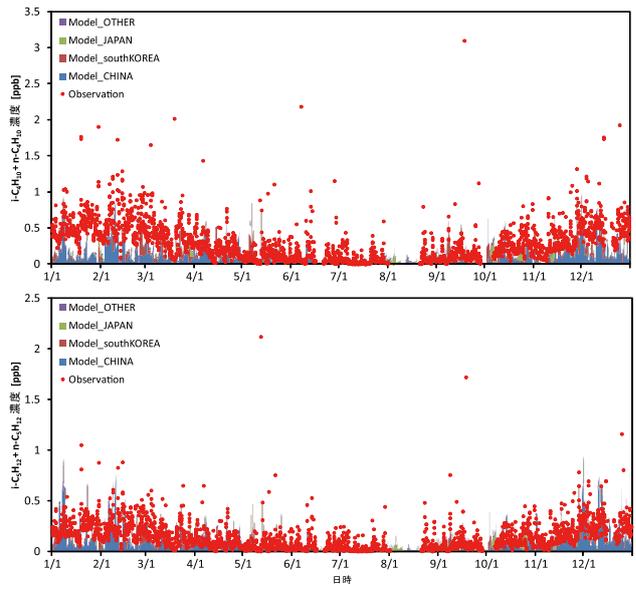


図54 2009年1年間の福江島における $(i-C_4H_{10}+n-C_4H_{10})$ と $(i-C_5H_{12}+n-C_5H_{12})$ の地上濃度の観測(赤丸)とモデルの比較。モデルは中国(青)、韓国(赤)、日本(緑)、その他(紫)の寄与濃度の積み上げで示す。

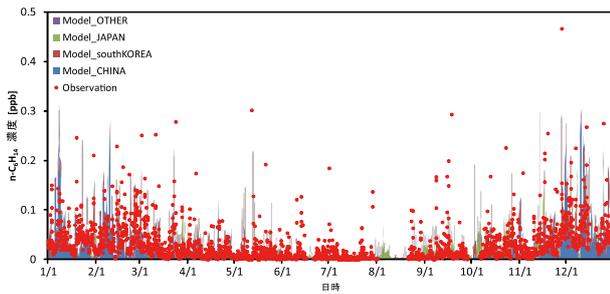


図55 2009年1年間の福江島における $C_6H_{14}$ の地上濃度の観測(赤丸)とモデルの比較。モデルは中国(青)、韓国(赤)、日本(緑)、その他(紫)の寄与濃度の積み上げで示す。

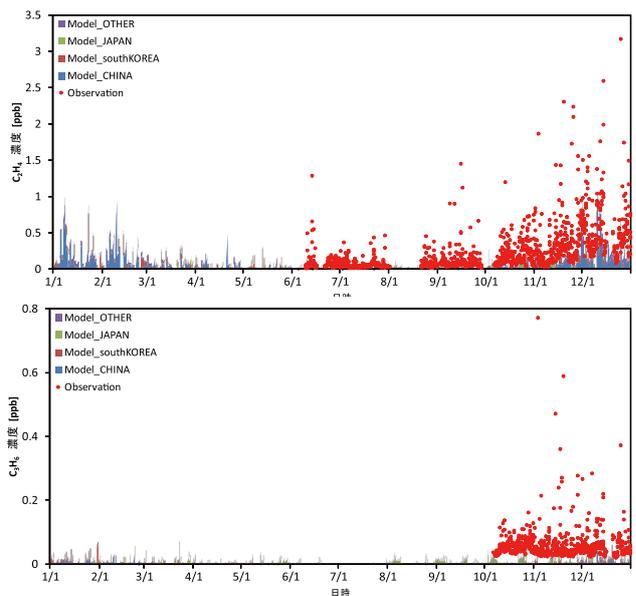


図56 2009年1年間の福江島における $C_2H_4$ と $C_3H_6$ の地上濃度の観測(赤丸)とモデルの比較。モデルは中国(青)、韓国(赤)、日本(緑)、その他(紫)の寄与濃度の積み上げで示す。

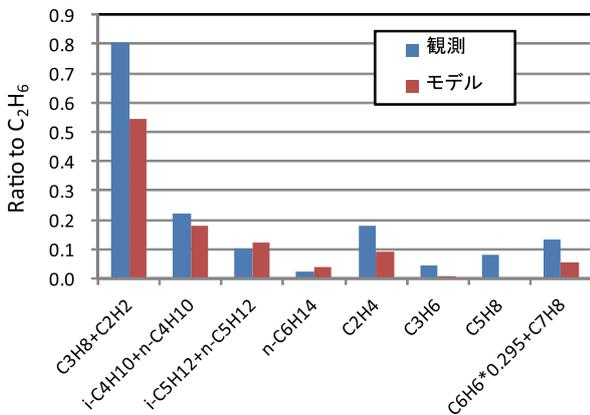


図57 2009年1年間の福江島におけるNMHC成分と $C_2H_6$ の濃度比の観測とモデルの比較。

表1 2009年1年間のモデル再現性のまとめ

成分	観測平均濃度	モデル平均濃度	バイアス (%)	エラー (%)	相関係数 (-)
O <sub>3</sub>	43.98	55.60 ppbv	26.4	36.7	0.73
NO <sub>y</sub>	2.90	3.21 ppbv	10.9	80.9	0.49
全硝酸	1.03	2.66 ppbv	157.7	247.4	0.43
SO <sub>4</sub>	8.64	16.45 μg/m <sup>3</sup>	90.4	142.0	0.60
NO <sub>3</sub>	0.66	2.25 μg/m <sup>3</sup>	239.9	541.0	0.30
NH <sub>4</sub>	3.52	4.94 μg/m <sup>3</sup>	40.3	93.5	0.60
OA	5.59	3.70 μg/m <sup>3</sup>	-33.8	77.1	0.46
C2H6	1.41	1.00 ppbv	-29.3	45.7	0.69
C3H8+C2H2	1.14	0.54 ppbv	-52.4	77.7	0.60
i-C4H10+n-C4H10	0.31	0.18 ppbv	-41.9	88.0	0.44
i-C5H12+n-C5H12	0.15	0.12 ppbv	-16.3	94.9	0.48
n-C6H14	0.03	0.04 ppbv	24.4	160.0	0.42
C2H4	0.25	0.09 ppbv	-63.8	120.9	0.57
C3H6	0.06	0.01 ppbv	-84.6	121.3	0.23
C5H8	0.12	0.00 ppbv	-99.9	252.2	-0.03
C6H6*0.295+C7H8	0.19	0.06 ppbv	-70.9	243.7	0.24

(注) バイアス = (モデル平均濃度 - 観測平均濃度) / (観測平均濃度)、  
 エラー = [(1/N)Σ(モデル平均濃度 - 観測平均濃度)<sup>2</sup>]<sup>1/2</sup> / (観測平均濃度)

### 2.4.2 地域別寄与率の評価

モデル計算結果をもとに、再現性の良い大気汚染物質成分について、2009年の1年間及び春季（3～5月）の発生源地域別寄与率を評価した（表2）。

春季における寄与率を整理すると以下のとおりである。

- ・ オゾンの寄与率は、中国25%、韓国3%、日本4%であり、中国影響が1/4程度を占める。この中国寄与率をオゾン濃度ランク別にみると、オゾン濃度が上昇するに従って中国寄与率が増加する傾向にあり、70ppbを超えるような高濃度日では中国寄与率は約35%に達する（図58）。逆に言えば、中国からの影響が大きい時に、高濃度オゾンが発生しやすいことを意味する。
- ・ NO<sub>y</sub>については、中国の影響がより大きく、春季平均で62%にも達し、韓国と日本の割合もそれぞれ12%、16%と高い。
- ・ PM<sub>2.5</sub>成分のうち、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の中国寄与率はそれぞれ86%と83%に達し、PM<sub>2.5</sub>に対しても中国からの越境汚染影響が非常に大きいと考えられる。

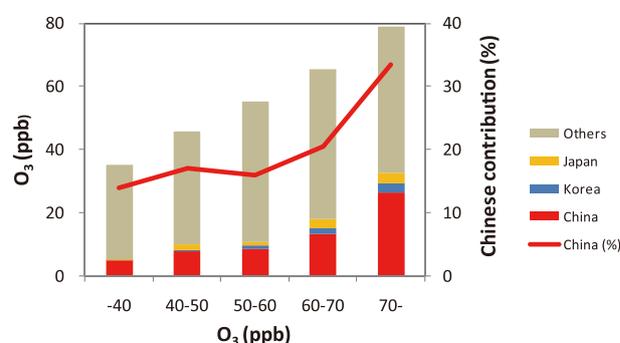


図58 O<sub>3</sub>濃度ランクと国別寄与濃度、中国寄与率の関係（2009年3～5月）

- ・ NMHC成分の中国寄与率は、寿命が長いためにアジア地域外からの流入が多いエタンについては22%程度であるが、プロパン、ブタン、ペンタンについては53%～65%と高く、NO<sub>y</sub>やNH<sub>4</sub><sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と同様にアルカン類も中国からの影響が大きいことを示す。

また、1年間の寄与率については以下のとおりである。

- ・ オゾンの寄与率は、中国21%、韓国3%、日本5%であり、春季に比べると中国の寄与率がやや低下するが

表2 2009年の1年間及び春季（3～5月）の物質別国別寄与率

	2009年・年間				2009年・春季（3～5月）			
	中国	韓国	日本	その他	中国	韓国	日本	その他
O <sub>3</sub>	21.0	2.5	5.1	71.4	24.6	2.9	3.8	63.7
NO <sub>v</sub>	60.1	9.9	18.9	11.1	61.9	1.6	16.1	13.4
SO <sub>4</sub>	76.5	3.4	5.5	14.6	82.6	3.1	3.6	13.7
NH <sub>4</sub>	38.9	5.0	6.4	4.9	05.5	6.1	5.1	0.0
OA	51.8	5.8	3.4	29.0	64.0	6.8	3.0	25.3
O2H6	23.1	1.7	0.7	74.5	22.3	0.9	0.3	75.4
O3H3+O2H2	53.7	6.6	2.6	27.1	65.2	8.3	0.4	25.2
i-O4H10+n-O4H10	55.1	25.5	11.7	7.6	53.1	32.1	8.4	5.4
i-O5H12+n-O5H12	51.6	10.8	12.1	6.6	64.9	28.0	10.3	5.0
r-O6H14	51.2	27.5	16.5	4.4	37.4	42.5	17.0	3.2

大きな違いはなく、年間を通して大陸からの影響があることを示す。NO<sub>y</sub>についても、春季とほぼ同じである。

- NH<sub>4</sub><sup>+</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の中国寄与率は、春季よりも数%づつ低下するが、それぞれ83%と77%と高く、年間を通して中国からの越境汚染影響が大きい。
- アルカン類の中国寄与率は、春季と同程度、もしくは、やや高い。特に、冬季に寄与濃度が増大する傾向が顕著である。

以上のように、本研究により、①様々な物質の中国の寄与率は春季のみならず通年にわたり高いこと、②オゾンの中国寄与率は春季で25%、年間で21%であるが、オゾン濃度が高い時に寄与率が増大すること、③NO<sub>y</sub>の中国寄与率は年平均で60%と高いこと、④主要なPM<sub>2.5</sub>成分であるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の中国寄与率は年平均で80%程度に達すること、⑤アルカン類が冬季に増加するのは中国寄

与濃度が冬季に最も上昇することに起因すること、などが明らかとなった。

### 2.4.3 高濃度エピソードのモデル解析

2.2.3.3で示した2つの高濃度エピソード（ケース1：2009年4月8日、ケース2：2009年5月9日）を対象にして、高濃度の発生メカニズムについてモデル解析した。

図59に全オゾン（上）、中国起源オゾン（中）、及びSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>（下）の地上濃度の水平分布、図60に全オゾンのx-z分布（上）と水平分布（下）、また、図61にSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のx-z分布（上）と水平分布（下）の各々について2つのケースを比較した結果を示す。これらの図より、ケース1では、オゾンの高濃度気塊が中国沿岸域から短時間で到達しており水平・鉛直スケールが小さいこと、これに対してケース2では、高濃度気塊が複雑な輸送の後に到達しており水平・鉛直スケールが大きいことが分かる。このように、2つの高濃度エピソードにおいて、大気汚染物質の広域

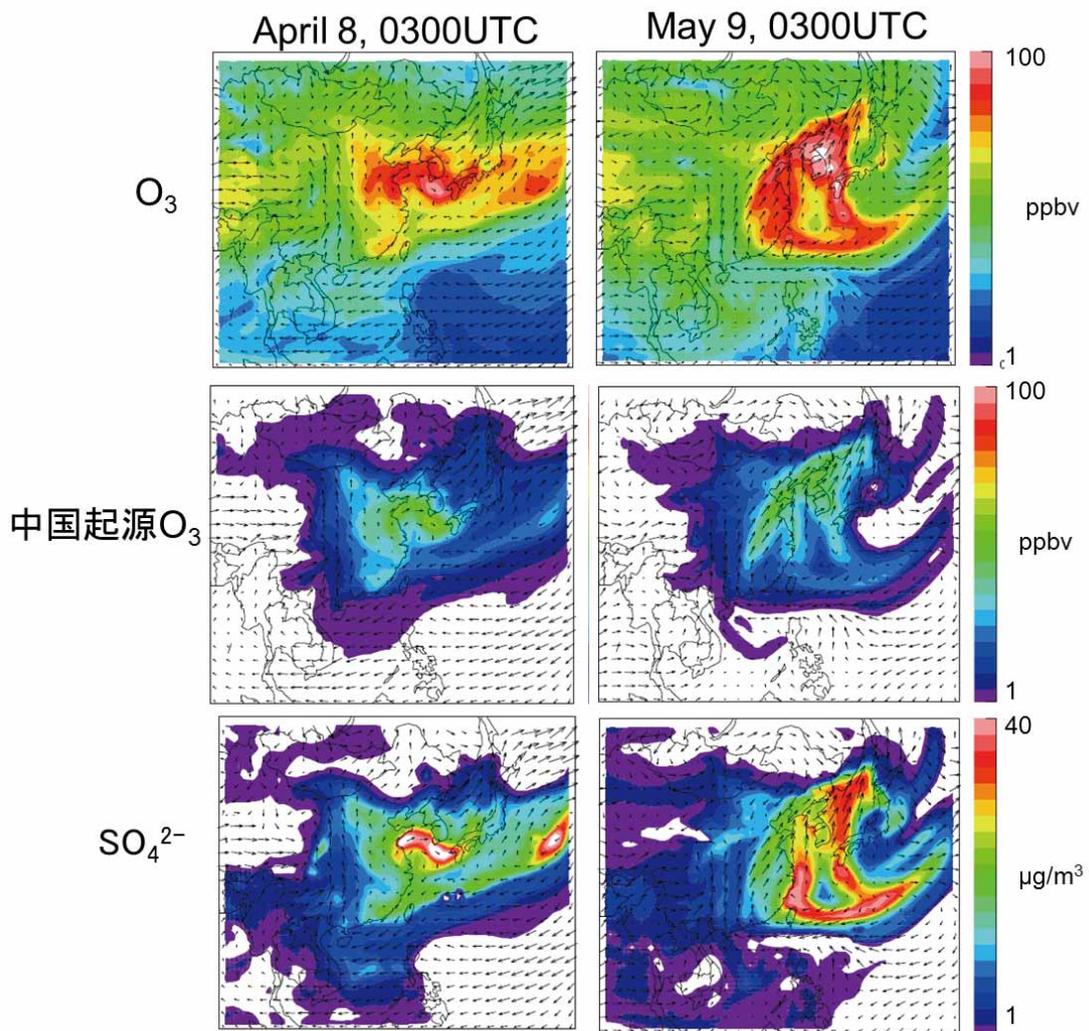


図59 高濃度エピソードにおけるO<sub>3</sub>及び中国起源O<sub>3</sub>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の地上濃度の水平分布

輸送パターンが異なっており、このことが福江島で観測されたオゾンとエアロゾルにおける特徴の違い（2.2.3.3 参照）を生み出した要因となった可能性がある。

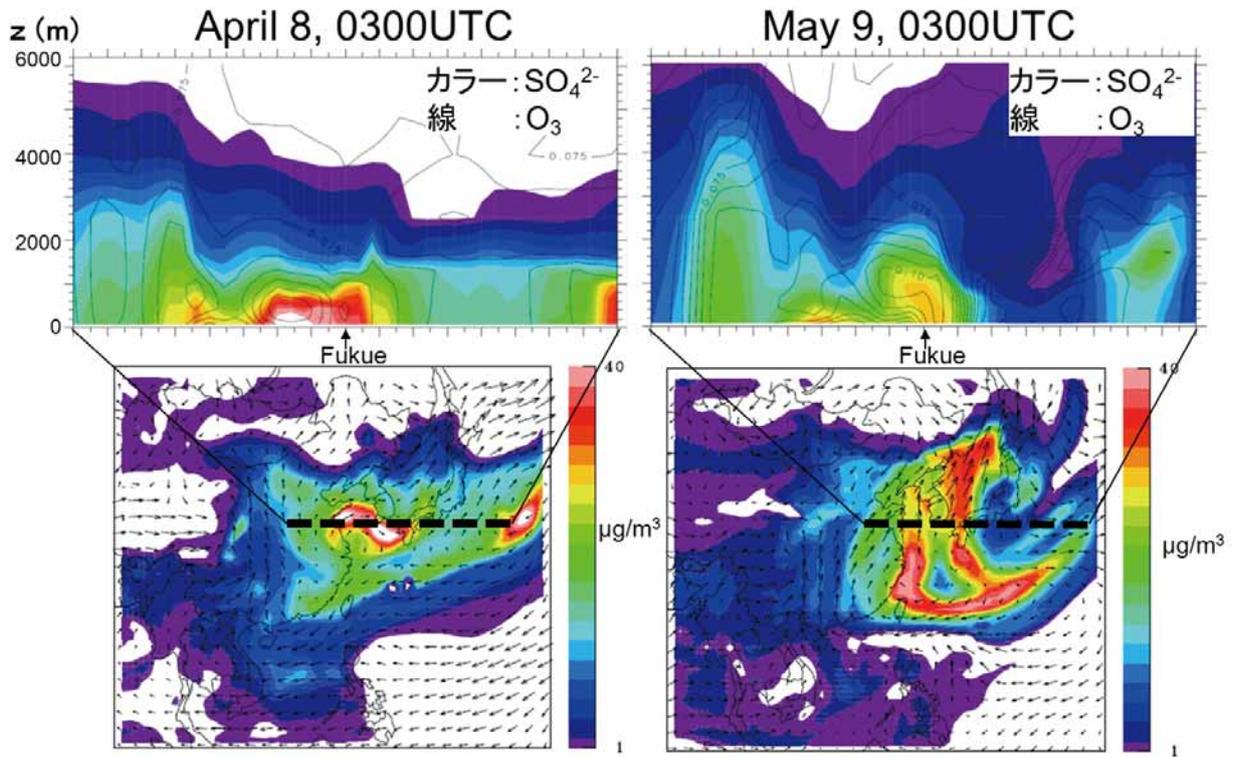


図60 高濃度エピソードにおけるO<sub>3</sub>のx-z断面濃度分布と地上濃度の水平分布

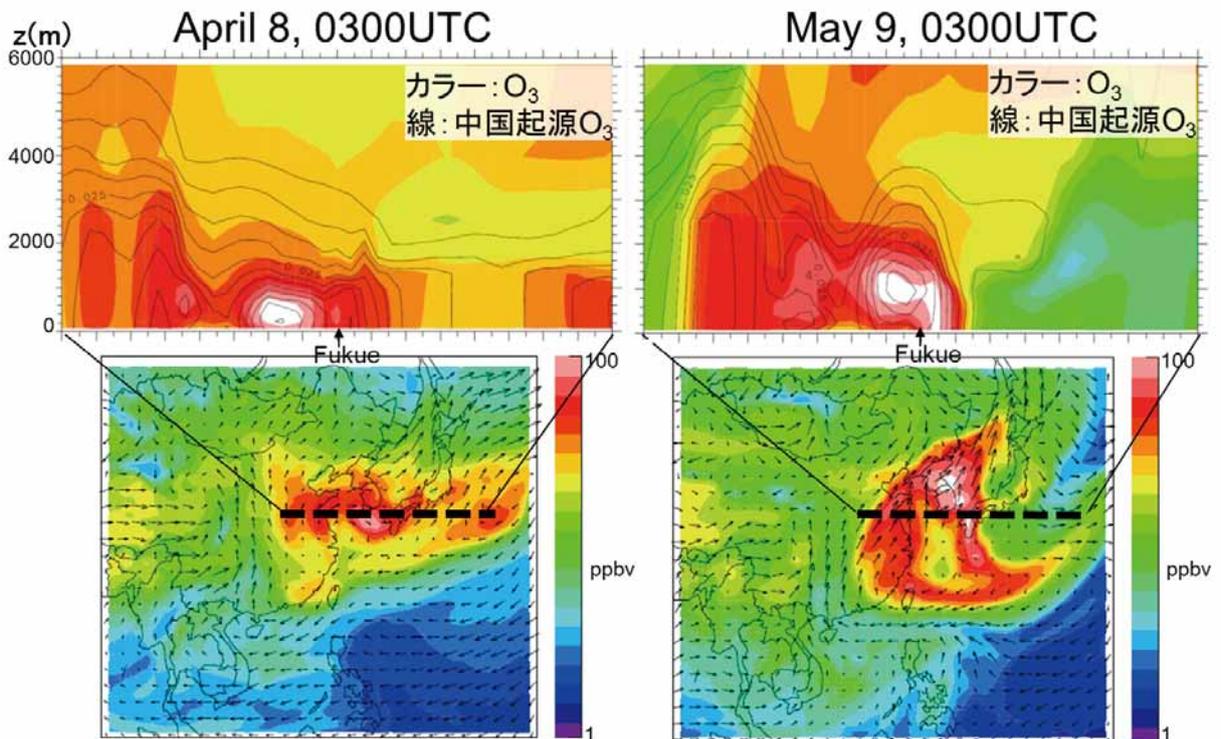


図61 高濃度エピソードにおけるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のx-z断面濃度分布と地上濃度の水平分布

## 2.5 まとめと今後の展望

長崎県五島市福江島に大気観測施設を設置し、オゾン、非メタン炭化水素、窒素酸化物、一酸化炭素、微小粒子状物質を観測した。2009年春に100ppbを超えるオゾンと共に高濃度の粒子状硫酸塩や有機エアロゾルを観測した。

春季に福江島で観測されたNMHCs/NO<sub>y</sub>比とオゾン生成効率との比較から、大陸からの越境汚染気塊におけるオゾン光化学生成が、多くの都市大気で見られるような、NMHCsに関して敏感な領域に入っていることが示唆された。また、2009年4月8日前後の高濃度オゾン時にはNMHC組成比から越境汚染気塊中で光化学反応が進んでいることが明らかになり、また、高濃度の粒子状物質も観測された。これらの結果は、今後中国から排出されるNMHC等のVOCが増えた場合、高濃度の越境光化学オゾンや粒子状物質の問題がさらに深刻化する可能性を示唆する。一方、5月9日前後の高濃度オゾン時には九州地方において広域的な光化学O<sub>x</sub>濃度の上昇が見られたが、観測されたNMHC組成は光化学反応があまり進んでいないことを示し、粒子状物質濃度も4月8日より低かった。このようなケースでは、東アジアにおける光化学生成以外の要因によって、高濃度オゾンがもたらされているものと考えられる。2010年の観測においても、高濃度オゾンに対する光化学生成の寄与は汚染エピソードによって大きく異なることが分かった。また、福江島におけるオゾンの通年測定では、春だけでなく、秋にも高濃度オゾンの出現を観測した。

モデル解析の結果、中国大陸からの越境輸送が高濃度汚染の主な原因であるが、オゾンについては東アジア以外からの流入も多いこと、春季3～6月平均の中国寄与率は、オゾンが26%、エチレンが23%、粒子状硫酸塩が83%、窒素化合物NO<sub>y</sub>が62%と高いことなどが明らかとなった。中国における前駆物質排出インベントリの検証、大気汚染予報システムの検証なども進めた。今後も東アジア各国における経済発展に伴い、国内への越境大気汚染影響が増大する可能性があり、また、本研究結果から、最近環境基準が制定されたPM2.5に対する越境汚染影響が非常に大きいことが明らかになった。

今後もNO<sub>y</sub>、VOCの観測を継続し、オゾンや二次粒子の越境大気汚染による影響を監視すると共に越境大気汚染の全容解明に向けた研究を推進して、東アジアの大気環境管理に貢献することが求められる。

## 謝辞

福江島における観測に当たり、久保実氏をはじめ五島市、長崎県五島保健所、住民の方には大変お世話になりました。記して感謝いたします。

[資 料]



## I 研究の組織と研究課題の構成

### 1 研究の組織

#### [A 研究担当者]

化学環境研究領域

動態化学研究室

横内陽子

野副 晋

大木淳之

アジア自然共生研究グループ

広域大気モデリング研究室

大原利眞

森野 悠

黒川純一

アジア広域大気研究室

高見昭憲

伊禮 聡

#### [B 共同研究者]

坂東 博 (大阪府立大学)

(平成21年度～22年度)

定永靖宗 (大阪府立大学)

(平成21年度～22年度)

栗林正俊 (筑波大学)

(平成20年度～22年度)

### 2 研究課題と担当者 (共同研究者\*)

#### (1) オゾン観測

高見昭憲、伊禮 聡

#### (2) 二次粒子観測

高見昭憲、伊禮 聡

#### (3) 窒素酸化物の観測

高見昭憲、坂東 博\*、定永靖宗\*

#### (4) オゾンゾンデ観測

大原利眞、栗林正俊\*

#### (5) 非メタン炭化水素観測

横内陽子、野副 晋、大木淳之

#### (6) モデル解析

大原利眞、森野 悠、黒川純一

## II 研究成果発表一覧

### 1 誌上発表

発表者・(刊年)・題目・掲載誌・巻(号)・頁

Aikawa M., Ohara T., Hiraki T., Oishi O., Tsuji A., Yamagami M., Murano K., Mukai H. (2010) Significant geographic gradients in particulate sulfate over Japan determined from multiple site measurements and a chemical transport model: Impacts of transboundary pollution from the Asian continent, *Atmospheric Environment*, 44, 381-391

早崎将光, 大原利真, 黒川純一, 鶴野伊津志, 清水厚 (2008) 2007年5月8-9日に発生した広域的な光化学オゾン汚染: 観測データ解析, *大気環境学会誌*, 43, 225-237

Hanaoka S., Hatakeyama S., Watanabe I., Arakaki T., Kawana K., Kondo Y., Sadanaga Y., Bandow H., Kato S., Kajii Y., Sato K., Shimizu A., Takami A. (2009) Aerial Observation Of Aerosols And Gases Transported From East Asia In March-April, 2008, pp833-836 in *Nucleation and Atmospheric Aerosol*, edited by J. Smolik and C. O' Dowd, Prague Czech, 2009, ISBN 978-80-02-12161-2

板橋秀一, 弓本桂也, 鶴野伊津志, 大原利真, 黒川純一, 清水厚, 山本重一, 大石興弘, 岩本眞二 (2009) 2007年春季に発生した東アジア域スケールの広域的越境汚染の化学輸送モデル CMAQ による解析, *大気環境学会誌*, 44, 175-185

J. L. Jimenez, M. R. Canagaratna, N. M. Donahue, A. S. H. Prevot, Q. Zhang, J. H. Kroll, P. F. DeCarlo, J. D. Allan, H. Coe, N. L. Ng, A. C. Aiken, K. S. Docherty, I. M. Ulbrich, A. P. Grieshop, A. L. Robinson, J. Duplissy, J. D. Smith, K. R. Wilson, V. A. Lanz, C. Hueglin, Y. L. Sun, J. Tian, A. Laaksonen, T. Raatikainen, J. Rautiainen, P. Vaattovaara, M. Ehn, M. Kulmala, J. M. Tomlinson, D. R. Collins, M. J. Cubison, E. J. Dunlea, J. A. Huffman, T. B. Onasch, M. R. Alfarra, P. I. Williams, K. Bower, Y. Kondo, J. Schneider, F. Drewnick, S. Borrmann, S. Weimer, K. Demerjian, D. Salcedo, L. Cottrell, R. Griffin, A. Takami, T. Miyoshi, S. Hatakeyama, A. Shimono, J. Y. Sun, Y. M. Zhang, K. Dzepina, J. R. Kimmel, D. Sueper, J. T. Jayne, S. C. Herndon, A. M. Trimborn, L. R. Williams, E. C. Wood, A. M. Middlebrook, C. E. Kolb, U. Baltensperger, D. R. Worsnop (2009) Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere, *Science* 326, 1525, DOI: 10.1126/science.1180353 / accepted 6 November 2009

黒川純一, 大原利真, 鶴野伊津志, 早崎将光 (2008) ネスト版RAMS/CMAQ連携モデルによる2007年5月8, 9日に発生した広域的な光化学オゾン汚染の解析, *大気環境学会誌*, 43, 209-224

Kurokawa J., Ohara T., Uno I., Hayasaki M., Tanimoto H. (2009) Influence of meteorological variability on interannual variations of the springtime boundary layer ozone over Japan during 1981-2005, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 6287-6304

兼保直樹, 高見昭憲, 佐藤圭, 畠山史郎, 林政彦, 原圭一郎, Chang, L.-S., Ahn, J.-Y. (2010) 九州北部における春季のPM2.5濃度と長距離輸送, *大気環境学会誌*, 45(5), 227-234

Lun X., Takami A., Miyoshi T., Hatakeyama S. (2009) Characteristic of organic aerosol in a remote area of Okinawa Island, *Journal of Environmental Sciences* 21, 1371-1377

Lun X.-X., Deng L.-Q., Zhang Y., Zhang X.-S., Naoki K., Takami A. (2009) Study of characteristic of water soluble organics in atmospheric aerosols in Beijing and Okinawa area, *Beijing Ligong Daxue Xuebao/ Transaction of Beijing Institute of Technology* 29, 172-175

Matsui H., Koike M., Takegawa N., Kondo Y., Griffin R., Miyazaki Y., Yokouchi Y., Ohara T. (2009) Secondary Organic Aerosol Formation in Urban Air: Temporal Variations and Possible Contributions from Unidentified Hydrocarbons, *J. Geophys. Res.*, D04201

Mochida M., Nishita-Hara C., Kitamori Y., Aggarwal S.G., Kawamura K., Miura K., Takami A. (2010) Size-segregated measurements of cloud condensation nucleus activity and hygroscopic growth for aerosols at Cape Hedo, Japan in spring 2008" *J. Geophys. Res.*, 115, D21207, doi:10.1029/2009JD013216, 2010/ accepted June 2010

増井嘉彦, 弓場彬江, 定永靖宗, 高見昭憲, 竹中規訓, 坂東博 (2011) 海洋大気でのデニューダー法によるガス状硝酸の測定の問題点. 大気環境学会誌, 46 (1), 37-42

Morino, Y., Ohara, T., Yokouchi, Y. Ooki, A.(2011) Comprehensive source apportionment of volatile organic compounds using observational data, two receptor models and an emission inventory in Tokyo Metropolitan Area, *J. Geophys. Res.*, 116, D02311, doi:10.1029/2010JD014762

大原利眞, 鶴野伊津志, 黒川純一, 早崎将光, 清水厚 (2008) 2007年5月8, 9日に発生した広域的な光化学オゾン汚染 - オーバービュー -, 大気環境学会誌, 43, 198-208

Osada K., Ohara T., Uno I., Kido M., Iida H. (2009) Impact of Chinese anthropogenic emissions on submicrometer aerosol concentration at Mt. Tateyama, Japan, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 9111-9120

Parrish D. D., Kuster W. C., Shao M., Yokouchi Y., Kondo Y., Goldan P. D., Gouwa J. A. de., Koike M., Shirai T.(2009) Comparison of air pollutant emissions among mega-cities, *Atmospheric Environment*, 43, 6435-6441

Suthawaree, J., Kato, S., Takami, A., Hatakeyama, S., Kadana, H., Toguchi, M., Tomoyose, N., Yogi, K., Kajii, Y. (2008), Observation of ozone and carbon monoxide at Cape Hedo, Japan: Seasonal variation and influence of long-range transport" *Atmospheric Environment*, 42, 2971-2981

Shiraiwa M., Kondo Y., Moteki N., Takegawa N., Sahu L. K., Takami A., Hatakeyama S., Yonemura S., Blake D. R. (2008) Radiative impact of mixing state of black carbon aerosol in Asian outflow, *J. Geophys. Res.* 113, D24210, doi:10.1029/2008JD010546

Sato K., Li Hong., Tanaka Y., Ogawa S., Iwasaki Y., Takami A., Hatakeyama S. (2009) Long-range transport of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons at Cape Hedo remote island site in the East China Sea between 2005 and 2008 *J Atmos Chem* DOI 10.1007/s10874-009-9135-4 2009

島田幸治郎, 高見昭憲, 加藤俊吾, 梶井克純, 畠山史郎 (2011) 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. 大気環境学会誌, 46 (1), 1-9

菅田誠治, 大原利眞, 黒川純一, 早崎将光 (2011) 大気汚染予測システム (VENUS) の構築と検証, 大気環境学会誌, 46, 49-59

Tagiguchi, Y., Takami, A., Sadanaga, Y., Lun, X., Shimizu, A., Matsui, I., Sugimoto, N., Wang, W., Bandow, H., Hatakeyama, S. (2008) Transport and transformation of total reactive nitrogen over the East China Sea, *J. Geophys. Res.* 113, D10306 doi:10.1029/2007JD009462

Tanimoto H., Ohara T., Uno I (2009) Asian anthropogenic emissions and decadal trends in springtime tropospheric ozone over Japan: 1998-2007, *Geophys. Res. Lett.*, 36, L23802, doi:10.1029/2009GL041382

Takami A. (2009) Chemical composition of Aerosol in East Asia and Its Radiative Impact, pp33-42 in *Nucleation and Atmospheric Aerosol*, edited by J. Smolik and C. O' Dowd, Prague Czech, 2009, ISBN 978-80-02-12161-2

高見昭憲, 長田和雄, 定永靖宗, 坂東博 (2010) 沖縄辺戸岬における大気中のアンモニア/アンモニウム濃度の変動と分配, エアロゾル研究, in press

高見昭憲 (2010) 東アジアにおける大気環境を探る—微粒子の観測, 化学工学, 74, 409-411

高見昭憲 (2010) 大気汚染対策, 東アジアにおける越境大気汚染と観測, 225-228, In 米山春子編集, 中国・日本科学最前線—研究の現場から— 2010年版, 独立行政法人科学技術振興機構, 中国総合研究センター, 東京, 464+, 2010年3月15日発行, ISBN978-4-88890-300-4

Yuba A., Sadanaga Y., Takami A., Hatakeyama S., Takenaka N., Bandow H. (2010) A measurement system for particulate nitrate based on the scrubber difference NO-O3 chemiluminescence method in the remote area, *Anal. Chem.*, 2010, 82 (21), pp 8916-8921

---

[著書, 総説等]

- 大原利眞 (2008) 越境大気汚染と日本への影響, 地理・地図資料 (帝国書院発行), 2008年4月号, 4-6
- 大原利眞 (2008) 中国からの越境大気汚染の日本への影響, 季刊 環境研究, 149, 41-46
- 大原利眞 (2008) アジアで増えるNO<sub>x</sub>と光化学オゾン, 科学, 78, 727-728
- 大原利眞 (2009) 越境大気汚染～広域的な光化学オゾン汚染の現状と要因, グローバルネット, 222, 18-19
- 大原利眞 (2009) 光化学大気汚染 - 越境大気汚染問題としての広域移流の最近研究から -, 資源環境対策, 45, 75-80
- 横内陽子 (2009) VOC類, 大気環境学会誌, 44, 348-350
- 

2 口頭発表

---

- 赤塚武俊, 畠山史郎, 島田幸治郎, 高見昭憲, 定永靖宗 (2010) 沖縄辺戸岬における窒素酸化物, 硝酸塩の変化, 第16回大気化学討論会
- 福森裕基, 増井嘉彦, 定永靖宗, 高見昭憲, 横内陽子, 大原利眞, 米村正一郎, 竹中規訓, 坂東博 (2010) 長崎県福江島における窒素酸化物によるオゾン生成効率の評価, 第51回大気環境学会年会
- 畠山史郎, 高見昭憲, 清水厚, 杉本伸夫, 近藤豊, 加藤俊吾, 梶井克純 (2008) 中国北東部と福江・沖縄における航空機・地上観測による長距離輸送間の汚染質の変質過程観測, 第25回エアロゾル科学・技術研究討論会, 国際シンポジウム2008
- 花岡小百合, 高見昭憲, 清水厚, 川名香織, 近藤豊, 畠山史郎 (2008) 福江-沖縄間東シナ海上空におけるエアロゾル・大気汚染物質の航空機を用いたラグランジュ的観測-速報, 第25回エアロゾル科学・技術研究討論会, 国際シンポジウム2008
- 畠山史郎, 花岡小百合, 高見昭憲, 近藤豊, 佐藤圭 (2008) 福江-沖縄間東シナ海上空におけるエアロゾル・大気汚染物質の観測, 第49回大気環境学会年会
- Hanaoka S, Hatakeyama S, Watanabe I, Arakaki T, Kawana K, Kondo Y, Sadanaga Y, Bandow H, Kato S, Kajii Y, Sato K, Shimizu A, Takami A (2009) Aerial Observation Of Aerosols And Gases Transported From East Asia In March-April, 2008, ICNAA
- Hatakeyama S, Hanaoka S, Watanabe I, Arakaki T, Kawana K, Kondo Y, Sadanaga Y, Bandow H, Kato S, Kajii Y, Sato K, Shimizu A, Takami A (2009) Lextra-Aerial Observation of Aerosols and Gases Over the Easta China Sea in March-April, 2008, Forth Japan-China-Korea Joint Conference on Meteorology
- 花岡小百合, 畠山史郎, 渡邊泉, 新垣雄光, 高見昭憲, 佐藤圭, 清水厚, 定永靖宗, 坂東博, 加藤俊吾, 梶井克純, 川名華織, 近藤豊 (2009) LEXTRA航空機観測におけるエアロゾル化学成分, 第26回エアロゾル科学・技術研究討論会
- 花岡小百合, 畠山史郎, 渡邊泉, 新垣雄光, 高見昭憲, 佐藤圭, 清水厚 (2009) 2008年LEXTRA航空機観測におけるエアロゾル中のイオン成分及び金属成分, 第50回大気環境学会
- 長谷川就一, 高見昭憲, 大原利眞 (2009) 春季の沖縄辺戸岬におけるPM10およびPM2.5の炭素成分の特徴, 第50回大気環境学会
- Hatakeyama S, Hanaoka S, Ikeda K, Matsuo S, Watanabe I, Azechi2 S, Arakaki T, Kato S, Kajii Y, Sadanaga Y, Urata J, Bandow H, Hara K, Zhang D, Takami A, Shimizu A, Sugimoto N (2010) 2009 Aerial observation of aerosols transported from East Asia, Japan Geoscience Union Meeting 2010, JpGU International Symposium 2010, AAS005-03
- Hatakeyama S (2010) Increase of Sulphate in Fine Aerosols in Okinawa, Japan, IAC2010
- 長谷川就一, 高見昭憲, 大原利眞 (2010) 春季の沖縄辺戸岬におけるPM10およびPM2.5の炭素成分の特徴, 第27回エアロゾル科学・技術研究討論会
-

花岡小百合, 池田圭輔, 松尾信也, 渡邊泉, 畠山史郎, 畦地総太郎, 新垣雄光, 清水厚, 杉本伸夫, 高見昭憲, 浦田淳基, 定永靖宗, 加藤俊吾, 原和崇, 張代洲 (2010) 2009年10月の東シナ海における航空機観測でのエアロゾル金属成分, 第27回エアロゾル科学・技術研究討論会

花岡小百合, 池田圭輔, 松尾信也, 渡邊泉, 畠山史郎, 畦地総太郎, 新垣雄光, 清水厚, 杉本伸夫, 高見昭憲, 浦田淳基, 定永靖宗, 坂東博, 加藤俊吾, 原和崇, 張代洲 (2010) 2009年10月の東シナ海上空における航空機観測でのエアロゾル金属成分, 第51回大気環境学会年会

畠山史郎, 花岡小百合, 池田圭輔, 小川佳美, 大井彩子, 渡邊泉, 高見昭憲, 清水厚, 佐藤圭, 定永靖宗 他 (2010) 東シナ海を越えて輸送されるエアロゾルの航空機・地上観測-2009年10月12~19日, 第16回大気化学討論会

池田圭輔, 花岡小百合, 松尾信也, 渡邊泉, 畠山史郎, 新垣雄光, 畦地総太郎, 定永靖宗, 浦田淳基, 加藤俊吾, 張代洲, 原和崇, 杉本伸夫, 清水厚, 高見昭憲 (2010) 2009年10月の東シナ海上空における航空機観測でのエアロゾルイオン成分, 第27回エアロゾル科学・技術研究討論会

伊禮聡, 高見昭憲, 下野彰夫, 疋田利秀, 兼保直樹, 畠山史郎 (2010) 長崎県福江島で観測されたコンパクトエアロゾル質量分析計によるエアロゾルの化学組成分析, 第51回大気環境学会年会

池田圭輔, 花岡小百合, 松尾信也, 渡邊泉, 畠山史郎, 新垣雄光, 畦地総太郎, 定永靖宗, 浦田淳基, 加藤俊吾, 張代洲, 原和崇, 杉本伸夫, 清水厚, 高見昭憲 (2010) 2009年10月の航空機観測による東シナ海上空に輸送されたエアロゾルイオン成分の解析, 第51回大気環境学会年会

Ikeda K, Hanaoka S, Matsuo S, Watanabe I, Azechi S, Arakaki T, Urata J, Sadanaga Y, Kato S, Hara K, Zhang D, Shimizu A, Sugimoto N, Takami A, Hatakeyama S (2010) Ionic composition of aerosols collected on board during the aerial observation carries out over the East China Sea in October, 2009, IAC2010

兼保直樹, 高見昭憲, 畠山史郎 (2008) 沖縄辺戸および小笠原父島における Sulfate/black Carbon 濃度比の変化, 第49回大気環境学会年会

兼保直樹, 高見昭憲, 佐藤圭, 林政彦, 原圭一郎 (2009) 09年4月5日に九州北部で観測された高濃度PM2.5に対する Asian Outflow の寄与, 第26回エアロゾル科学・技術研究討論会

兼保直樹, 高見昭憲, 佐藤圭 (2009) 九州北部の大都市域における春季のPM2.5濃度に対する長距離輸送の影響, 第50回大気環境学会

黒川純一, 大原利真, 谷本浩志, 鶴野伊津志, 早崎将光 (2009) 日本の春季オゾン濃度年々変動に対する気象場の影響, 日本気象学会2009年度春季大会講演会

金谷有剛, 竹谷文一, 入江仁士, 駒崎雄一, 高島久洋, 高見昭憲 (2010) 2009年春季福江島において測定されたエアロゾル散乱係数の湿度依存性と化学成分との関係, 日本地球惑星科学連合2010年大会, AAS001-17

兼保直樹, 高見昭憲, 佐藤圭, 畠山史郎, 林政彦, 原圭一郎, 河本和明 (2010) 九州北部の都市および離島における2009年度のPM2.5濃度変動, 第27回エアロゾル科学・技術研究討論会

兼保直樹, 高見昭憲, 畠山史郎, 山本重一 (2010) ハイボリューム・エアサンブラ用PM2.5インパクタHVI2.5の開発と性能評価, 第27回エアロゾル科学・技術研究討論会

兼保直樹, 高見昭憲, 佐藤圭, 山本重一, 河本和明 (2010) 九州北部の離島および2都市におけるPM2.5濃度の変動, 第51回大気環境学会年会

栗林正俊, 大原利真 (2010) 南西諸島におけるミー散乱ライダーとゾンデを用いた海上混合層の推定, 第51回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 325

Mochida M, Nishita C, Aggarwal S.G, Kitamori Y, Kawamura K, Miura K, Takami A, Hatakeyama S (2008) Comparison between the hygroscopicity and cloud condensation nuclei activity of atmospheric aerosol particles at Cape Hedo, Okinawa, Abstract of the 25th Symposium on Aerosol Science & Technology in conjunction with International Aerosol Symposium 2008

---

- 三浦和彦, 岡本大佑, 小林拓, 五十嵐康人, 古谷浩志, 岩本洋子, 成田祥, 植松光夫, 福田秀樹, 高見昭憲 (2008) 海洋および山岳大気ナノ粒子の粒径分布 (2), 第25回エアロゾル科学・技術研究討論会, 国際シンポジウム2008
- 持田陸宏, 西田千春, Shankar G. Aggarwal, 北森康之, 河村公隆, 三浦和彦, 高見昭憲, 島山史郎 (2008) エアロゾル粒子の吸湿成長因子の変動から雲凝結核能力を理解する試み: 沖縄における観測例, 第14回大気化学討論会
- 増井嘉彦, 福森裕基, 定永靖宗, 高見昭憲, 横内陽子, 大原利眞, 米村正一郎, 竹中規訓, 坂東博 (2010) 長崎県福江島における総反応性窒素酸化物, 全硝酸の連続観測, 及び濃度変動要因の解析, 第51回大気環境学会年会
- 長田和雄, 飯田肇, 木戸端佳, 大原利眞, 鶴野伊津志 (2009) 立山・室道平におけるエアロゾル粒子体積濃度の年々変化: 微細粒子濃度の春季増加傾向, 日本気象学会2009年度春季大会講演会
- Ohara T (2008) Integrated Approach to Air Quality Management - Development of research tools in East Asia-, The Ninth Senior Technical Managers' Meeting of the Acid Deposition Monitoring Network in East Asia (EANET/STM 9)
- Ohara T (2008) Historical trend and future projection of anthropogenic emissions in East Asia, The Task Force on Hemispheric Transport of Air Pollution (TF HTAP), International Workshop on Regional and Intercontinental Transport of Air Pollution
- Ohara T (2008) Long-term increase of urban ozone in Japan: Possibility of impacts by transboundary air pollution from Asian continent, 第49回大気環境学会年会
- 大原利眞 (2008) 光化学オキシダント・対流圏オゾン濃度の上昇要因について, 日本化学会・酸性雨問題研究会第29回酸性雨問題研究会シンポジウム「対流圏オゾンを巡る大気環境研究の現状」
- 大原利眞 (2008) 国境を越える大気汚染, 第67回日本公衆衛生学会総会サテライトシンポジウム1「極東アジア地域の環境汚染拡大の現状と対策の国際共同化にむけて」
- 大原利眞 (2008) 東アジアにおける広域大気汚染と日本への影響, 大気環境学会中部支部学術講演会
- 大原利眞 (2008) 東アジアの越境大気汚染, 大気環境学会植物分科会講演会「東アジアの越境大気汚染と植物影響」
- 大原利眞 (2008) 排出インベントリREAS: アジア域における1980~2020年の大気汚染排出量の変化, 大気環境学会都市大気環境モデリング/発生源対策分科会講演会「国内外排出量インベントリの現状とその評価」
- 大原利眞 (2008) 東アジア地域から日本への越境大気汚染, 大気環境学会シンポジウム「東アジア地域における国際的な環境負荷の移転と日本の役割」
- 大原利眞 (2008) 富山県環境科学センター研究成果発表会基調講演, 東アジアにおける広域大気汚染の変化と日本への影響
- 大原利眞 (2008) 熊本県環境セミナー講演, 光化学スモッグの増加と越境大気汚染の影響
- 大原利眞 (2008) 地球環境研究総合推進費一般公開シンポジウム「再び増加する光化学スモッグと越境大気汚染」講演, 「光化学スモッグはなぜ増加しているか? -原因物質の排出動向」
- Ohara T (2009) Historical trend and future projection of anthropogenic emissions in East Asia, Regional Scientific Workshop on Acid Deposition in East Asia 2009
- 大原利眞 (2009) 東アジアにおける広域越境大気汚染と日本への影響, 第33回神奈川県環境・公害研究合同発表会特別講演
- 大原利眞 (2009) 日本における光化学オゾンの上昇と越境汚染の影響, 国際環境協力シンポジウム招待講演
- Ohara T (2010) Current status of air pollution in East Asia, International workshop on current status and future prospects of the air pollution in East Asia
- Ogawa Y, Sato K, Kaneyasu N, Takami A, Hatakeyama S (2010) PAHS and n-alkanes in the aerosol transported around the East China Sea, IAC2010
-

大井彩子, 兼保直樹, 高見昭憲, 渡邊泉, 畠山史郎 (2010) 東アジアから東シナ海周辺に輸送されるエアロゾル金属成分, 第27回エアロゾル科学・技術研究討論会

小川佳美, 畠山史郎, 兼保直樹, 佐藤圭, 高見昭憲 (2010) 2009年春季および秋季に辺戸岬, 福江島, 福岡で測定したPAHsとn-アルカン, 第27回エアロゾル科学・技術研究討論会

小川佳美, 兼保直樹, 佐藤圭, 高見昭憲, 畠山史郎 (2010) 2009年-2010年に辺戸岬, 福江島, 福岡で測定したPAHsとnアルカン, 第51回大気環境学会年会

大原利真 (2010) 東アジアの広域越境大気汚染と大気環境管理に向けて, 第24回環境工学連合講演会

大原利真 (2010) 地域大気汚染の数値モデリングと排出インベントリに関する研究-大気汚染の統合研究をめざして-, 第51回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 54

Ohara T (2010) Current Status of Regional Air Pollution in East Asia, Northeast Asian International Seminar on Air Quality Improvement

大原利真, 黒川純一, 横内陽子, 高見昭憲, 鶴野伊津志, 米村正一郎, 定永靖宗, 竹中規訓, 坂東博 (2010) 2009年春季に福江島で観測された越境汚染のモデル解析, 第51回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 415

Pham Anh Tuan, Yuba A, Sadanaga Y, Takenaka N, Bandow H, Takami A, Ohara T, Yokouchi Y (2009) Continuous monitoring of total odd reactive nitrogen(NO<sub>y</sub>) and total nitrates in Fukue Island, Nagasaki, Japan: Their concentration level and temporal variability compared with simultaneous data of those entities at Cape Hedo, Okinawa

Shankar Gopala Aggarwal, Mochida M, Kitamori Y, Kawamura K, Takami A, Hatakeyama S (2008) Chemical Closure on Hygroscopic Properties of Aerosol Particles at Okinawa Island, Japan During Spring 2007, IGAC 10th International Conference

Shiraiwa M, Kondo Y, Moteki N, Takegawa N, Takami A, Hatakeyama S (2008) Mixing state of black carbon aerosol in asian outflow, IGAC 10th International Conference

佐藤圭, 小川志保, 田中友里愛, 高見昭憲, 大原利真, 畠山史郎 (2008) 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 - 2007年に観測されたn-アルカン類, 日本地球惑星科学連合2008年大会

白岩学, 近藤豊, 茂木信宏, 竹川暢之, 高見昭憲, 畠山史郎 (2008) アジア大陸起源空気塊中のブラックカーボンの測定と放射影響 日本地球惑星科学連合2008年大会

Shimada K, Takami A, Kato S, Kajii Y, Hatakeyama (2009) EC and OC variation in aerosols transported from east asia to Cape Hedo, Okinawa, Asia Oceania Geoscience Society Conference

Sato K, Takami A, Isozaki T, Hikida T, Shimono A, Imamura T (2009) Mass spectrometric study of secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons, AAAR 28th Annual Conference

Shimada K, Takami A, Kato S, Kajii Y, Hatakeyama S (2009) Variation of Carbonaceous Aerosols in Polluted Air Mass Transported from East Asia, Forth Japan-China-Korea Joint Conference on Meteorology

定永靖宗, 瀬良俊樹, 弓場彬江, 鶴野伊津志, 高見昭憲, 畠山史郎, 竹中規訓, 坂東博 (2009) 沖縄辺戸岬における越境汚染物質濃度の観測とCMAQ化学物質輸送モデルとの比較解析, 第50回大気環境学会

島田幸治郎, 高見昭憲, 梶井克純, 加藤俊吾, 畠山史郎 (2009) 沖縄辺戸岬におけるEC, OCの季節と発生源地域別の変動, 第50回大気環境学会

佐藤啓市, 遠藤明美, 家合浩明, 仲山伸次, 藍川昌秀, 大泉毅, 高見昭憲, 友寄喜貴, 野口泉, 林健太郎, 松田和秀, 原宏 (2009) 2003~2007年度における国内酸性雨長期モニタリング (2) 乾性沈着解析結果, 第50回大気環境学会

島田幸治郎, 高見昭憲, 加藤俊吾, 佐藤圭, 畠山史郎 (2010) 東アジアから輸送される炭素質エアロゾル輸送パターンと汚染プルームの特徴, 第27回エアロゾル科学・技術研究討論会

---

島田幸治郎, 高見昭憲, 梶井克純, 加藤俊吾, 清水厚, 杉本伸夫, 畠山史郎 (2010) 冬季の沖縄辺戸岬で観測された炭素質エアロゾルから見た東アジアからの大規模大気汚染の特徴, 第51回大気環境学会年会

下野彰夫, 高見昭憲, 伊禮聡, 鈴木善三, 倉本浩司, 疋田利秀 (2010) エアロゾル発生としての石炭燃焼の評価, 第51回大気環境学会年会

定永靖宗, 浦田淳基, 増井嘉彦, 畠山史郎, 花岡小百合, 池田圭輔, 松尾信也, 渡邊泉, 新垣雄光, 畦地総太郎, 加藤俊吾, 梶井克純, 張代洲, 原和崇, 高見昭憲, 横内陽子, 大原利眞, 清水厚, 杉本伸夫, 竹中規訓, 坂東博 (2010) 2009年10月の東シナ海上空における航空機観測での窒素酸化物の動態, 第51回大気環境学会年会

定永靖宗, 瀬良俊樹, 鶴野伊津志, 弓場彬江, 高見昭憲, 黒川純一, 畠山史郎, 竹中規訓, 坂東博 (2010) 沖縄辺戸岬における観測およびCMAQモデル計算結果に基づくアジア大陸からの越境汚染物質長距離輸送の解析, 第16回大気化学討論会

定永靖宗, 浦田淳基, 畠山史郎, 花岡小百合, 池田圭輔, 高見昭憲, 横内陽子, 大原利眞, 清水厚, 杉本伸夫 他 (2010) 2009年10月の東シナ海上空における航空機観測でのNO<sub>y</sub>, 硝酸の動態, 第16回大気化学討論会

菅田誠治, 大原利眞, 黒川純一, 早崎将光 (2010) 大気汚染予測システムVENUSの構築と検証, 第51回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 530

Takami A, Shiro Hatakeyama (2008) Long-term monitoring of ambient aerosol at Okinawa, Japan, Abstract of the 25th Symposium on Aerosol Science & Technology in conjunction with International Aerosol Symposium 2008

Takami A, Miyoshi T, Xiaoxiu Lun, Kajii Y, Kato S, Kaneyasu N, Shimono A, Hatakeyama S (2008) Long-term measurement of aerosol at Cape Hedo, Japan using Q-AMS, AAAR

高見昭憲, 佐藤圭, 清水厚, 花岡小百合, 加藤俊吾, 梶井克純, 定永靖宗, 坂東博, 川名華織, 白岩学, 竹川暢之, 近藤豊, 畠山史郎 (2008) 東シナ海域におけるガスおよびエアロゾルの航空機観測, 第25回エアロゾル科学・技術研究討論会, 国際シンポジウム2008

高見昭憲, 倫小秀, 佐藤圭, 清水厚, 菊地信行, 加藤俊吾, 梶井克純, 兼保直樹, 米村正一郎, 下野彰夫, 畠山史郎 (2008) 大気エアロゾルの輸送中の変質について, 第25回エアロゾル科学・技術研究討論会, 国際シンポジウム2008

Takami A (2009) Chemical Composition of Aerosol in East Asia and Its Radiative Impact, ICNAA, Plenary Talk

Takami A, Kaneyasu N, Osada K, Shimono A, Hatakeyama S (2009) Long-term measurement of aerosol at Cape-Hedo, Japan, AAAR 28th Annual Conference

Takami A (2009) Atmospheric Aerosol Characterization in East Asia, Forth Japan-China-Korea Joint Conference on Meteorology

高見昭憲, 佐藤圭, 清水厚, 大原利眞, 加藤俊吾, 梶井克純, 定永靖宗, 坂東博, 川名華織, 竹川暢之, 近藤豊, 新垣雄光, 畠山史郎 (2009) 2008年春に東シナ海域で行った航空機観測 - LEXTRA, 日本地球惑星科学連合2009年大会

高見昭憲, 兼保直樹, 長田和雄, 下野彰夫, 畠山史郎 (2009) 沖縄でのエアロゾル長期観測と濃度変動, 第26回エアロゾル科学・技術研究討論会

高見昭憲, 大原利眞, Pham Anh Tuan, 定永靖宗, 坂東博, 下野彰夫, 横内陽子 (2009) 2009年春季長崎福江島における高濃度オゾンの観測と二次粒子の動態, 第50回大気環境学会

Takami A, Kaneyasu N, Osada K, Hasegawa S, Sato K, Shimizu A, Hatakeyama S (2010) Measurement of elemental carbon at CHAAMS in spring 2009, Japan Geoscience Union Meeting 2010, JpGU International Symposium 2010, AAS005-04

高見昭憲, 大原利眞, 清水厚, 定永靖宗, 坂東博, 下野彰夫, 兼保直樹, 米村正一郎, 横内陽子 (2010) 2009年春季長崎福江島におけるオゾンと二次粒子の変動の差異, 日本地球惑星科学連合2010年大会, AAS001-18

高見昭憲, 伊禮聡, 佐藤圭, 清水厚, 兼保直樹, 畠山史郎 (2010) 沖縄辺戸岬でのPM2.5粒子状物質の重量濃度変動, 第27回エアロゾル科学・技術研究討論会

高見昭憲, 伊禮聡, 疋田利秀, 下野彰夫, 原圭一郎, 林政彦, 兼保直樹 (2010) 2010年春季福岡における二次粒子の観測, 第51回大気環境学会年会

鶴田治雄, 平野耕一郎, 白砂裕一郎, 高見昭憲, 中島映至 (2010) 春季の福江島における大気エアロゾル中の炭素・土壌系粒子の形態, 第16回大気化学討論会

高見昭憲, 長田和雄, 定永靖宗, 坂東博 (2010) 沖縄辺戸岬で測定した大気中のアンモニア濃度の変動, 第16回大気化学討論会

上田紗也子, 長田和雄, 高見昭憲 (2009) 辺戸岬で観測されたスス粒子の混合状態と粒径分布, 日本気象学会2009年度春季大会

上田紗也子, 長田和雄, 高見昭憲 (2009) 辺戸岬で観測されたスス粒子の混合状態と粒径分布, 第26回エアロゾル科学・技術研究討論会

上田紗也子, 長田和雄, 高見昭憲 (2009) 辺戸岬で観測されたスス粒子の混合状態と粒径分布, 第50回大気環境学会

上田紗也子, 長田和雄, 高見昭憲 (2010) 辺戸岬で観測されたススを含む粒子の形態, 日本気象学会春季年会

上田紗也子, 長田和雄, 高見昭憲 (2010) 辺戸岬で観測されたスス含有粒子の特徴と成因, 第27回エアロゾル科学・技術研究討論会

弓場彬江, 瀬良俊樹, 定永靖宗, 高見昭憲, 畠山史郎, 竹中規訓, 坂東博 (2009) 清浄地域におけるガス状硝酸・粒子状硝酸の濃度変動解析, 第50回大気環境学会

横内陽子, 高見昭憲, 大木淳之, 野副晋, 定永靖宗, 坂東博, 大原利真 (2009) 福江島で観測された非メタン炭化水素組成の特徴と光化学反応履歴の考察, 第50回大気環境学会

弓場彬江, 瀬良俊樹, 定永靖宗, 高見昭憲, 畠山史郎, 竹中規訓, 坂東博 (2010) 清浄地域の窒素酸化物の日内濃度変動解析, 日本地球惑星科学連合2010年大会, A AS001-P08

山本重一, 下原孝章, 兼保直樹, 高見昭憲, 佐藤圭, 畠山史郎 (2010) 九州北部における高濃度硫酸塩のリアルタイム観測結果による解析, 第51回大気環境学会年会

山田尚人, 小川佳美, 兼保直樹, 佐藤圭, 高見昭憲, 畠山史郎 (2010) 東シナ海周辺に輸送されるキノン類と多環芳香族化合物, 第16回大気化学討論会

弓場彬江, 定永靖宗, 高見昭憲, 畠山史郎, 竹中規訓, 坂東博 (2010) 沖縄辺戸岬における窒素酸化物の濃度変動解析, 第16回大気化学討論会 <優秀ポスター発表賞受賞>

横内陽子, 野副晋, 高見昭憲, 伊禮聡, 大原利真, 米村正一郎 (2010) 第51回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 414

REPORT OF SPECIAL RESEARCH FROM  
THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES, JAPAN

国立環境研究所特別研究報告  
SR-95-2011

---

平成 23 年 12 月 28 日発行

編 集 国立環境研究所 編集委員会

発 行 独立行政法人 国立環境研究所

〒305-8506 茨城県つくば市小野川16 番 2  
電話 029-850-2343 (ダイヤルイン)

印 刷 株式会社コームラ

〒501-2517 岐阜市三輪ぷりんとびあ 3

Published by the National Institute for Environmental Studies  
16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506 Japan  
December 2011

---

無断転載を禁じます

リサイクル適性の表示：紙へリサイクル可

本冊子は、グリーン購入法に基づく基本方針における「印刷」に係る判断の基準にしたがい、印刷用の紙へのリサイクルに適した材料「Aランク」のみを用いて作製しています。

