



黄砂に取り込まれ、東アジア域を超えて日本に到達する硝酸塩の動態を解明

化石燃料などの燃焼で発生する窒素酸化物 NO_x は大気中で酸化され硝酸ガス HNO_3 からエアロゾルとして硝酸塩 (NO_3^-) となります。硝酸塩は $\text{PM}_{2.5}$ 微粒子の構成要素の一つで呼吸器疾患などの健康被害の一因となります。黄砂の飛来時には、その NO_3^- が高濃度になることが知られていましたが、その詳細なメカニズムは十分に解明されてきませんでした。九州大学応用力学研究所の鶴野伊津志教授らの研究グループは、2014年5月末の黄砂観測期間に福岡市近郊で1時間、高精度で微小（粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以下の粒子）と粗大（粒径 $2.5\text{--}10\mu\text{m}$ の粒子）粒径の NO_3^- と、 $0.5\text{--}10\mu\text{m}$ の他の粒子数濃度の観測を1週間連続で行い、黄砂時の微小・粗大粒径の NO_3^- の濃度と時間変化の観測およびモデル解析に成功しました。

観測では黄砂に同期して粗大 NO_3^- の増加が顕著でした。これは黄砂粒子の表面に硝酸ガス HNO_3 が取り込まれ、主に硝酸カルシウム $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ として運ばれるためです。黄砂への硝酸ガスの取り込み過程を含む化学輸送モデル解析から福岡では、黄砂に取り込まれた硝酸塩の70-80%が北京・華北平原から上海にかけての大規模な大気汚染発生域の窒素酸化物 NO_x に起因し、日本国内発生の寄与は11%以下であることを示しました。これは黄砂表面を「覆う」形で中国起源の窒素酸化物が越境していることを意味します。観測された微小 NO_3^- の時間変化は黄砂の影響を入れないと再現できず、黄砂に取り込まれた NO_3^- 濃度の増加は、微小 NO_3^- の高濃度化にも影響があると言えます。つまり、微小黄砂表面で生成される NO_3^- も、 $\text{PM}_{2.5}$ 大気汚染に関与していることを意味しています。

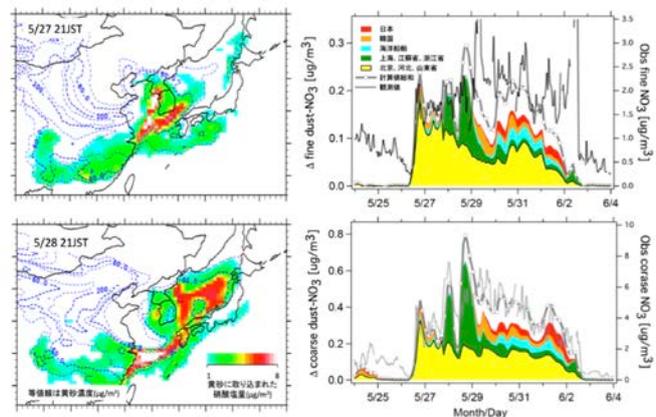
本研究成果は、2016年7月10日（日）発行の大気環境学会誌第51巻第4号に掲載されるとともに、既刊の2編の学術雑誌に掲載されました。

研究者からひとこと：

1時間の高時間分解で微小・粗大粒径別組成の連続測定を2013年10月から筑紫キャンパス周辺で現在まで継続しています。黄砂時の観測結果の解析から、黄砂表面を「覆う」形で越境輸送されてくる硝酸塩の様子を明らかにしました。継続している観測からは、硝酸・硫酸粒子濃度をとらえることが可能で、粒子を介した酸性ガスの取り込みや物質収支の研究を推進していきたいと考えています。



エアロゾル測定装置と鶴野主幹教授



(参考図)

左：モデル計算された黄砂（等値線）と黄砂に取り込まれた全硝酸塩濃度の水平分布（カラー）

右：福岡での黄砂に取り込まれた微小（上段）と粗大（下段）の硝酸塩の日変化とその発生域寄与（色分けは各発生源の寄与を示し、北京・華北平原は黄色、上海周辺は緑色で表されている）

【お問い合わせ】 応用力学研究所 主幹教授 鶴野 伊津志(うの いつし)

電話:092-583-7771 FAX:092-583-7774

Mail: uno@riam.kyushu-u.ac.jp

■背景

春の‘風物詩’として、中国内陸の乾燥域から飛んでくる黄砂は古くから知られています。しかし、黄砂は中国の大都市域や工場地帯の上空を通過し、東シナ海から日本域に飛来する過程で、大気汚染ガスを吸収し、「汚れた」黄砂となって越境汚染の一役を担っていることはあまり良く知られていません。「汚れた」黄砂の成因は、黄砂中に多く存在する炭酸カルシウム CaCO_3 と大気汚染ガスが、 $2\text{HNO}_3 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ の不均質反応で非可逆的に NO_3^- として取り込まれることが一因です。この反応生成の主要な部分は、黄砂が中国華北平原を中心とする大規模な大気汚染発生域から日本に輸送される過程で生じていると考えられますが、その解明には黄砂と硝酸塩を高時間分解能で連続観測する必要があります。しかし、中国から日本域への輸送に関わるこのような観測例は、著者らの知る限りほとんどありません。そのため、日本に飛来する黄砂中の NO_3^- の起源については十分な報告がされて来ませんでした。この NO_3^- の起源が中国からの越境である場合には、急激に排出量の増大する中国の NO_x が NO_3^- に変換・輸送されることで風下に位置する日本に大きなインパクトを与えることが考えられます。

我々は、2014年5月末に1週間継続した黄砂時の観測から粗大粒子と NO_3^- 成分は、高い相関を示し、観測結果の統計解析から NO_3^- の7~8割は越境起源であることを報告しました(鶴野ら, 2016b)。しかし、その起源を正確にとらえるには、高時間分解能の黄砂と硝酸塩の連続観測結果を対象に、黄砂への硝酸ガスの取り込み過程を含む化学輸送モデル解析を用いて、黄砂に取り込まれた NO_3^- の輸送過程を詳細に解析する必要があります。

■内容

研究には、ハーバード大学の研究グループが中心となって開発している GEOS CHEM 化学輸送モデルを用いました。モデルは、詳細な化学反応過程を含む全球 $2^\circ \times 2.5^\circ$ 度格子の計算結果を境界条件にし、アジア域を $0.5^\circ \times 0.667^\circ$ 度格子で一方向ネスト計算しました。モデルの計算領域の設定と基本計算・汚染質排出量などは、鶴野ら(2016b)に報告した結果を用いています。モデル結果では人為起源エアロゾル以外に、自然起源エアロゾルとして、ダスト(黄砂)と海塩を扱い、その表面で不均質反応により生成される硝酸塩が得られます。

モデル計算により2014年5月末から6月初めの高濃度の越境汚染と黄砂の再現性の検証からモデルの妥当性を確認できました。続いて、観測された粗大硝酸塩の再現性を確認しました。図1に黄砂と黄砂に取り込まれた硝酸塩の水平濃度変化を示します。

黄砂に取り込まれた硝酸塩の起源を発生源感度解析で調べました。感度解析は、図2に示す日本、朝鮮半島、東シナ海+日本海(船舶からの排出に相当する)、上海・浙江省・江蘇省、北京・河北省・山東省の5つの領域(Region 1 - 5)の排出量を20%削減した感度シミュレーションを行い、標準計算との差に対する相対寄与をもとに調べました。図3には、黄砂に取り込まれた硝酸塩の発生源毎の相対寄与を積み上げ式に示します。観測値の絶対濃度も右軸スケールで示しています。

この図から、黄砂とともに、Region 4、5に相当する中国領域からの排出で生成される HNO_3 が黄砂に取り込まれて多く輸送されてきていることが明瞭に判ります。福岡では、5月26日から27日12時までの粗大硝酸塩の平均寄与率はRegion 4 + 5の合計で約75%に達しています。27日12時から29日についても同領域の寄与率も70%を越えており、この寄与率は鶴野ら(2016b)が観測結果から統計的に求めた値によく対応します。東シナ海などの船舶による寄与も5月30日以降は少し見え、日本の寄与も期間後半に見えますが寄与は11%以下であり、全期間を通じて福岡では中国の排出量の影響が支配的で、黄砂表面を「覆う」形で中国起源の窒素酸化物が硝酸塩として、越境輸送されていることが示されました。

■今後の展開

九州大学筑紫キャンパスでは微小・粗大粒子の高時間分解能の観測を2013年10月から継続しています。現在は、ここで示した特定の黄砂イベントだけではなく、長期間に観測された複数の黄砂イベントについて観測結果とモデルの統合解析を進めています。特に、中国の急激な経済発展のため現在の NO_x の排出量は2000年初めの水準の2倍以上に増加しています。それに比例して黄砂とともに輸送される硝酸塩も増加していると考えられ、黄砂とともに越境輸送される硝酸塩の動態と環境インパクトの研究の必要性が高まっています。

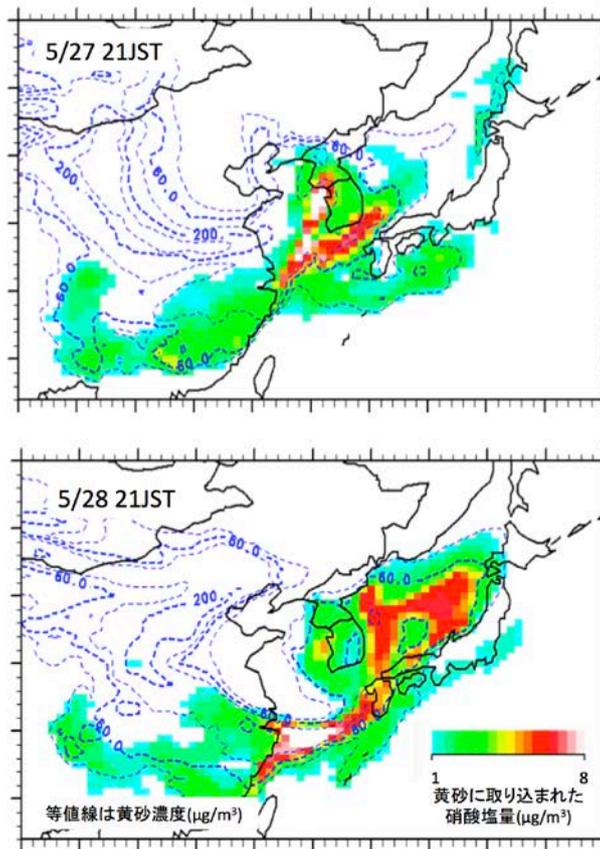


図1 モデル計算された黄砂（等値線）と黄砂に取り込まれた全硝酸塩濃度の水平分布（カラー）

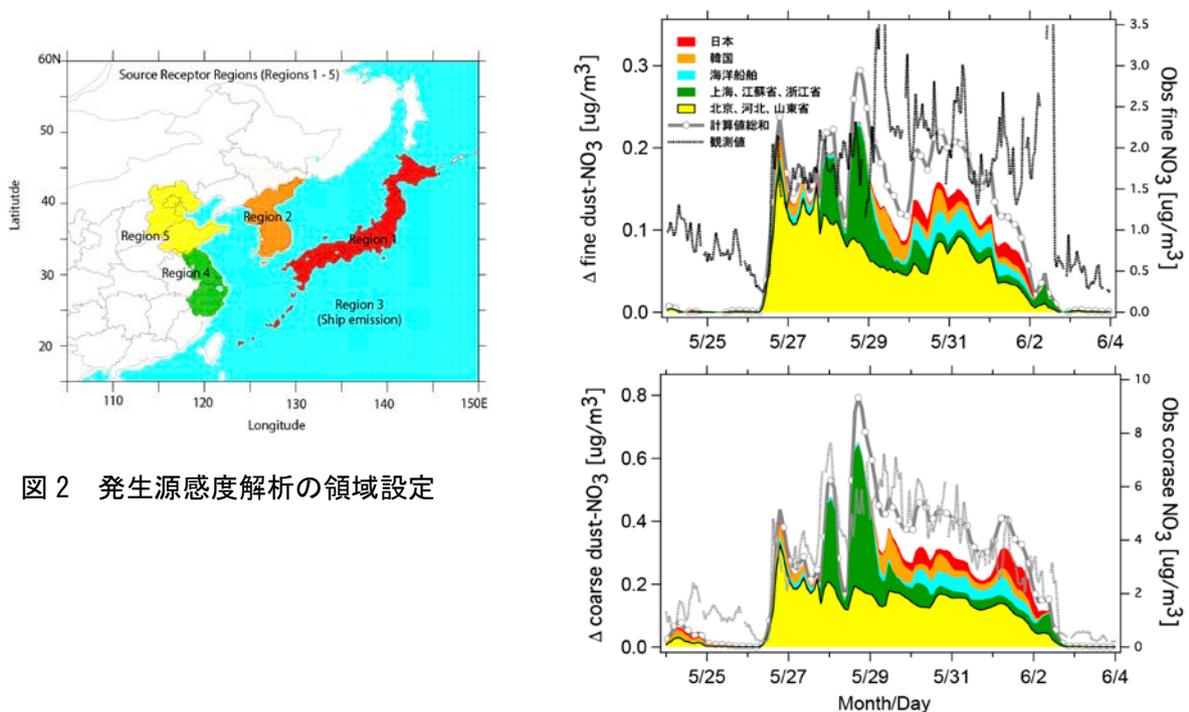


図2 発生源感度解析の領域設定

図3 福岡での黄砂に取り込まれた微小(上段)と粗大(下段)の硝酸塩の日変化とその発生源毎の相対寄与(色分けは図2に示した発生源域を示す)。右軸は観測値。

■論文

タイトル：九州北部で 2014 年 5 月下旬から 1 週間継続した黄砂期間の硝酸塩の越境輸送のモデル解析.

著者：鶴野 伊津志, 長田和雄, 弓本 桂也, 板橋 秀一, 桑原 昇平, Xiaole PAN, 原 由香里, 山本 重一

掲載雑誌：大気環境学会誌, 51, pp. 181-189 (2016a).

タイトル：九州北部で 2014 年 5 月下旬から 1 週間継続した黄砂と高濃度大気汚染現象のオーバービュー.

著者：鶴野伊津志、Xiaole PAN、板橋秀一、弓本桂也、原由香里、栗林正俊、山本重一、下原孝章、田村 圭、緒方美治、長田和雄、上口友輔、山田 早紀、小林 拓

掲載雑誌：大気環境学会誌, 51, pp. 44 - 57. (2016b).

タイトル：Observation of the simultaneous transport of Asian mineral dust aerosols with anthropogenic pollutants using a POPC during a long-lasting dust event in late spring 2014.

著者：Pan, X., I. Uno, Y. Hara, M. Kuribayashi, H. Kobayashi, N. Sugimoto, S. Yamamoto, T. Shimohara, and Z.F. Wang

掲載雑誌：*Geophys. Res. Lett.*, doi:10.1002/2014GL062491 (2015).