

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：82706

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26550021

研究課題名(和文) 過去数100年間の東アジア域におけるブラックカーボンの動態解明

研究課題名(英文) Characterization of black carbon over East Asian region in the last 100 years

研究代表者

宮川 拓真 (MIYAKAWA, Takuma)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・地球表層物質循環研究分野・研究員

研究者番号：30707568

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：秋田県一ノ目潟の湖底堆積物の分析から過去100年規模のブラックカーボン(BC)の沈着フラックスの推定を行い、全球化学輸送モデルとの比較を行った。東アジア域ではBCは非常に速い時定数で降水による除去を経験し得ることを見出し、モデル改良に資する結果を得た。一ノ目潟へ沈着するBCの88%は東アジア大陸に起源をもち、1950年代から2000年代までの間にゆるやかに年間沈着フラックスが増加していた。(57-136 mg/m²) 同時期にの排出量推計においては、東アジア域のBC排出量が4倍以上の増加している。日本近海の高海面気温の上昇に伴う降水量の増加が、輸送効率を低下させていたことが要因として考えられる。

研究成果の概要(英文)：Deposition flux of black carbon (BC) over the Sea of Japan (SoJ) side region in northern Japan was investigated by analyzing BC content in the sediment core sampled from Lake Ichinomegata, Akita, and simulating the transport and deposition of BC using a global chemical model, GEOS-Chem. GEOS-Chem was improved by taking into consideration faster wet removal of BC near the emissions sources, and was evaluated with the world-wide observation data sets. A large fraction (88%) of BC deposited over the SoJ side region is originated from East Asian continents. Annual BC deposition flux increased from 57 mg/m²/yr to 136 mg/m²/yr between 1950s and 2000s. The emission of BC over East Asian countries during the same period is steeper than this trend. The possible cause of this feature is that the recent increasing trend in sea surface temperature and precipitation over the SoJ is reducing the transport efficiency of BC from the source regions to Japan.

研究分野：地球大気環境学

キーワード：炭素分析 堆積物中BC 人為起源 発生源寄与率評価

1. 研究開始当初の背景

黒色炭素エアロゾル(BC)はその他のエアロゾル成分と異なり、可視光を効果的に吸収するため、近年、気候変動への影響が注目されている。BCの現在の動態に関わる研究は活発に行われているが、過去のBCの動態に関する情報は稀であり、直近100年間における産業活動の活発化に伴う排出量の増加が検出できる長期的なデータに基づく動態解析の重要性が認識されつつある。本研究では、秋田県の一ノ目潟の湖底堆積物から過去100年スケールの起源別(化石/非化石燃料燃焼)のBC沈着フラックスを高精度に推定し、全球気候モデルを利用して、不確定性の大きい排出インベントリを検証し、東アジア域における過去100年スケールのBCの動態を明らかにすることを主たる目的とする。

2. 研究の目的

北半球中緯度、特に東アジア域では活発な人間活動からBCが大量放出され、この領域の気候変動に顕著な影響を与えていることが示唆されている。近年も排出量は増加傾向にあり、大気中濃度の増加も予想される。「過去からの大気中BC濃度の変化が気候変動にどのように影響を与えてきたか?」は非常に重要な研究命題である。この領域では、濃度変動・物理化学特性に関する研究が主であり、アイスコアのような過去にまで遡る長期トレンドが取得できる試料の採取ができない。モデルで使用されるエアロゾル成分の排出インベントリの不確定性は特に大きく、これを検証するための高精度な長期トレンドデータは必要不可欠である。様々な環境試料中のBC定量に関して、Hammes et al. (GBC, 2007) が手法間相互比較を重点的に実施したが、本研究で利用する土壌堆積物の場合、共存成分の影響を除去するなど前処理の必要性が指摘された。種々の前処理に対する回収率評価や標準物質選定などにおいて、現在も完全な共通認識がないため、分析手法そのもの見直しと精緻化が必須な状況である。

3. 研究の方法

(1) 堆積物中のBCの分析手法に関する研究開発

年稿を基に分割した一ノ目潟の堆積物試料に対して、BCのみを選択的に炭素分析にかけるための前処理法の最適化を行った。炭酸塩(CO_3^-)の除去、加熱処理による有機炭素(OC)の除去が目的である。先行研究で使われてきた化学熱酸化法(CTO375; Elmquist et al., GBC, 2006)では酸を使って炭酸の除去を試みるが、回収率の低下が著しいことが懸念される。

比較的温和な条件下での CO_3^- の除去が可能である酢酸処理(Kitano and Fujiyoshi, Geochim. J., 1980)に変更した。酢酸濃度は20%である。(重量ベース)上述の過程におけるBCのリカバリーについて、標準試料とし

て考えられるコロイド状グラファイトカーボン(GC)、フラーレンすず(FS)ではそれぞれ98%、96%であった。

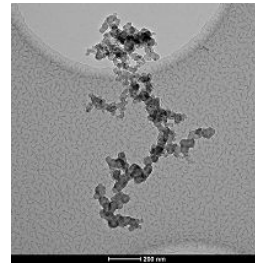


図1. 現実大気のスズの典型的な形状
(横須賀市で採取)

本研究ではBCが外来の燃焼起源のBCであって、地質学的に生成されるグラファイトではないことを検証するために、過酸化水素水処理を施し、表面酸化に伴い、水で抽出されるか否かで判別を試みた。地質学的に生成したBCはグラファイト状に結晶化しており、熱・酸化処理に対して強いものに対して、燃焼起源BCは局所的にグラファイト構造を持つ一次粒子の凝集体(アモルファス状)として形成され、(図1)熱には強いが比表面積が非常に大きく酸化に弱いことが予想されるためである。結果として、過酸化水素処理をすると、GCでは62%の回収率で、凝集体の形状をしているFSでは9%の回収率であった。GCはさらに熱処理により、あらかじめ有機炭素を揮発させた場合にこの回収率は81%となる。予想通り大気燃焼過程で生成されるBCと似た形状のFSは酸処理に対しては耐性を持っていないことがわかった。一ノ目潟の試料のいくつかの試料で同様のテストをすると、BCの濃度は過酸化水素処理をすることで約一桁小さい値を示した。従来手法で良く用いられる強酸による酸処理過程は著しい回収率の低下を招き、過小評価の要因となることが明らかとなった。

熱処理による事前のOC除去であるが、電熱オープンで空気雰囲気化においては、酸素の影響で、300度程度でもBCの著しい消失(燃焼の影響と推測される)を招く。そこで本研究では、EC/OC計でヘリウム置換したガラスセル内での分析中にOCを計測しつつ、BCと分離することとした。EC/OC計は通常、石英ファイバー(QF)フィルターに試料を吸引する過あるいは滴下して分析することが多いが、粉末試料が対象となる場合は、それらが容易ではない。そこで本研究では、石英ガラス製の小型ポートを利用した。温湿度環境が整った実験室の除振台に設置された電子天秤を使い、小型ポートに定量の堆積物試料を精密に測りとり、分析にかける。昇温はNIOSHをベースにしたヘリウム環境下で900度付近まで加熱し、多少のBCを消失しても、巨大な有機物の影響を排除することを優先した。従って、本研究で定量されるBCの

濃度は下限値となる。

BC の放射性炭素同位体比を計測するために、サンプルから BC 以外の炭素 (OC や CO_3) を効果的に除去するため、サンプルの前処理を検討した。 CO_3 の除去は前述の通り、酢酸処理が効果的である。OC の除去には過熱が有効であるが、サンプルの種類によっては単純な加熱は OC の炭化につながるから、BC 計測にバイアスを与えてしまう。炭化しやすい OC には、典型的には、高分子量で含酸素かつ水溶性のある有機分子が相当する。酢酸水溶液の処理中に抽出されていることが示唆される。現代の浮遊大気中の BC に適用する場合は、 CO_3 の影響の小さいサンプルの場合、別途の処理が必要である。

(2) モデルの構築

全球化学輸送モデルである GEOS-Chem をベースに、BC の沈着に関するスキームの修正と、発生源寄与率推定に有効なタグ付き計算の機能を追加した。

BC の沈着のスキームの具体的な修正内容は、BC の雲凝結能獲得の時定数のパラメタリゼーションと 氷雲内での除去である。

に関しては、これは極域で重要となる。本研究は主に中緯度が対象であるので に関する説明は省く。以下で について簡単に示す。

従来、一定の時定数 (例えば 1~2 日) を仮定して、BC は雲凝結核能を獲得し、湿性沈着過程により除去されるよう設定されているが、この仮定は場合によって大きな誤差を生むことが分かっている。(例えば図 2) 東アジア域において、この時定数の仮定が正しくなければ、モデルは降水を経験した気塊において、過大評価傾向を持つ。

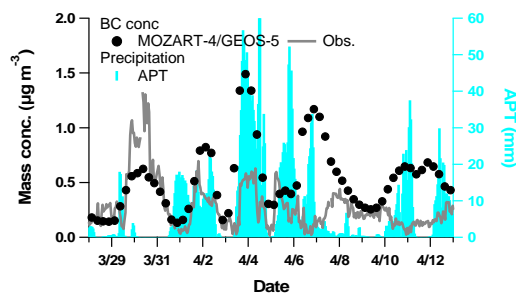


図 2. 2015 年春季の長崎県福江島における BC の観測値と雲凝結能を一定として計算したモデル結果の比較。(モデルは MOZART-4 である。時定数は世界中 2.5 日を仮定。) 水色は空気塊が過去 3 日間に経験した累積の降水量。

図 2 の結果からわかるとおり、実際には 2.5 日より早い時定数で BC は雲凝結能を獲得していることが示唆される。実際に 1 日程度の輸送時間が典型的であるので、倍以上の早い時定数となっているであろうことが推測される。この研究計画では、Liu et al. (JGR, 2011) で提案された、大気最重要酸化剤であるヒドロキシルラジカル(OH) 濃度で時定数

を変化させるパラメタリゼーションを導入した。早い時定数の BC の変質が実際にあり得るのかを検証するために、発生源近傍である横須賀市や、長崎県の福江島で行った単一粒子計測装置 (SP2, Single Particle Soot Photometer, Droplet Measurement Technologies, Ltd., US) を用いた大気観測の結果を丹念にデータ解析した。この装置からは生信号の解析により、BC を含む粒子の被覆厚を定量することが可能である。輸送と被覆厚の変化を関連付けて体系的にデータ解析も行った。

タグ付き計算は従来の発生源寄与率の解析は、特定の領域の放出の ON/OFF で複数回の計算を実行せねばならず、非効率であった。また、エアロゾルは一般にその生成・消失過程は非線形的であり、単純な足し算・引き算で決まるわけではなく、ON/OFF 法は必ずしも正確ではなかった。タグ付き計算では計算の回数を増やす必要ないことは言うまでもなく、現実の大気に近い状態をシミュレーションできることも重要である。

4. 研究成果

(1) 堆積物中の BC 濃度

1950 年代から 2012 年 (採取された年) までの堆積物中の濃度は <0.5% wt (乾燥状態、 CO_3 除く) であった。先行の研究と比べ、やや高い値となっていた。図 3 に BC 濃度と、東アジア域 (東経 100 度から 135 度、北緯 15 度から 50 度) の BC の年間排出量の経年変化を示した。(排出量のデータの出典は Lamarque et al., ACP, 2010)

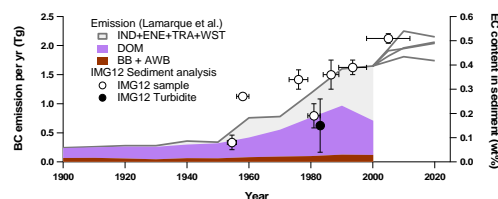


図 3. BC 濃度 (マーカー) と東アジアにおける BC の排出量 (灰実線) の経年変動。 マーカーはタービダイト層 (地震などによる地崩れの影響を受けている層)。1900-2000 年までは排出量をセクターごとに分離している。(灰・工業および自動車排出; 紫・民生部門の排出; 茶・バイオマス燃焼)

1980 年代の初頭はダストの沈着フラックスが大きかったことで低濃度を示しているが、それ以外のデータから、1950 年代から 2000 年代までの間に、BC 濃度は増加しており、排出量の増加傾向と同様である。(1960-1970 年代は地震の影響により、サンプルが欠損している。) BC 排出量の上昇は 1980 年代から 1990 年で停滞していることが予測されているが、BC 濃度も同様な傾向を示した。また、2000 年代以降も 1990 年代と比べて、BC 排出量が上昇することはいずれの排出シナリオにおいて予測されるが、堆積物 BC 濃度から

はそれを支持する結果となっている。

(2) BC 素過程理解のための観測的研究

BC の大気寿命に関するモデリングの改良に資する観測的な知見を得るため、長崎県福江島における SP2 を用いた大気観測から、境界層内の大気の輸送に際し、湿性沈着過程(主に雲への取り込みと降水による大気からの除去)が BC の微物理量にどのような影響を与えるのかを精密に解析した。湿性沈着の定量的な指標として、BC と同時に排出される一酸化炭素 (CO) が、降水で除去されないことを利用した BC と CO の比率を利用した。このパラメータは春季の東アジアでは、湿性沈着過程の進行度を示す指標であることが本研究だけでなく過去のいくつかの研究で示されてきた。

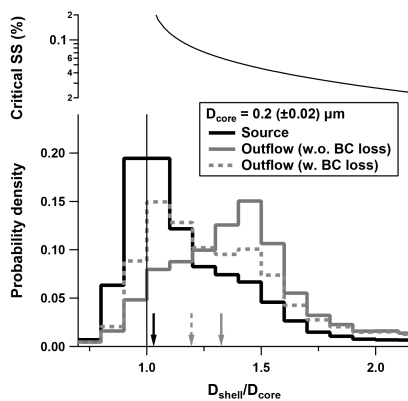


図4. (下) D_c が $0.2 \mu\text{m}$ の BC 粒子の D_s/D_c の頻度分布。黒実線:横須賀市、灰実線;福江島・降水除去のない気塊、灰破線;福江島・降水除去のある気塊。(上) 平均的な化学組成からエアロゾルの吸湿特性を推測し、 D_c が $0.2 \mu\text{m}$ の BC を含む粒子のもつ臨界過飽和度の D_s/D_c 依存性。低いほど雲粒に成長しやすい。

図4に発生源近傍(横須賀市)、東アジア大陸下流(福江島)における BC を含む粒子の BC の粒子径 (D_c) に対する全体の粒子径 (D_s) の比率 (D_s/D_c) の頻度分布を示した。福江島の観測データから湿性沈着をほとんど受けていない気塊と受けている気塊に選別して、 D_s/D_c の変化を調べた。発生源近傍では大部分の BC 粒子が $D_s/D_c \sim 1$ (BC が被覆されていない) であったのに対して、大陸下流の福江島においては降水がなければ、 $D_s/D_c \sim 1.5$ まで成長した BC 粒子が数多く見られ、雲粒への活性に必要な臨界過飽和度 (SS_{crit}) も大きく減少していることが分かった。福江島において、降水過程を経ている気塊においては、高い D_s/D_c をもつ BC 粒子の割合は減少しており、低い SS_{crit} を持つ BC が除去されていることが分かった。1日程度(平均的に)の大気輸送の中で、著しい SS_{crit} の低下をもたらすような、被覆成長が起こること、実際の湿性沈着過程でそのような BC 粒子が除去されていることが観測的に明らかとなった。より速

い時定数で BC が除去されるようにモデルを改良する根拠を得た。

(3) モデルの改良と検証

GEOS-Chem モデルに Liu et al. (JGR, 2011) が提唱した OH 濃度による BC 変質(水溶性獲得)の速度 k の変化のパラメタリゼーションを導入した。($k = \beta [\text{OH}] + \delta$, ここで、 $[\text{OH}]$ は OH 濃度、 β と δ は定数である。) これを導入した GEOS-Chem を用いて、BC 濃度の再現性を確認した。現代大気 (2007-2011) の世界各地の航空機観測・陸上観測の結果を利用した。モデルは BC 濃度の再現性において、改善された。(例えば、図5)

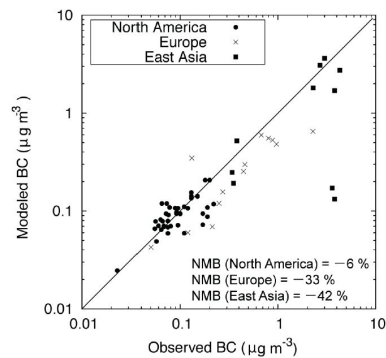


図5. 世界各地の観測された陸上 BC 濃度と改良された GEOS-Chem で計算された同地点の BC 濃度の比較。濃度は年平均値である。

改良されたモデルにより、一ノ目潟における BC の沈着フラックスとタグ付き計算により得られた東アジア起源(中国・朝鮮半島・日本)の寄与率の解析を行った。2007-2011年の BC 沈着フラックスは平均で $78.9 \text{ mg m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ であった。そのうち東アジア大陸起源の寄与は 88% であった。(このうち日本起源は 8%、全体では 7%) 計画立案当初に検討した、一ノ目潟に沈着する BC の主たる発生源が東アジア大陸である、という仮説は正しかった。

(4) 観測とモデルの統合的なデータ解析

BC の沈着フラックスは以下の式 (1) および (2) により、推定可能である。

$$F_{BC} = F_{Dust} \times \frac{[BC_{atmos}]}{[Dust_{atmos}]} \times \frac{1}{K} \quad (1)$$

$$\frac{[BC_{atmos}]}{[Dust_{atmos}]} = C_{BC} \times CF_{Soil} \times CF_{AA} \quad (2)$$

F_X は成分 X (BC もしくはダスト) の沈着フラックス、 $[X_{atmos}]$ は成分 X の大気中での濃度である。 $[BC_{atmos}]/[Dust_{atmos}]$ は堆積物中で値が変動しないものとする。K は一ノ目潟周辺の集水域と一ノ目潟の面積比 (=2) である。これは周辺の土壌が湖底内に侵入し、沈積する効果を考慮しているものである。 C_{BC} は堆積

物中の BC 濃度であり、分析値である。CF_{AA} は酢酸処理で CO₃ が除去される分を補正する係数である。(おおむね 10%程度が炭酸塩であるので、CF_{AA} = 0.9 である。) CF_{Soil} はコアの周囲の土壌が堆積物に沈着する効果を補正する係数である。(本研究の試料においては 10%-30%が大気からの沈着分である。20%として、CF_{Soil} = 1/0.2 = 5 をベースケースとして計算する。) 連携研究者が別途定量した F_{Dust} を入力して、F_{BC} を算出する。(図 6) 1998-2012 年の F_{BC} は 142 (95-284) mg m⁻² yr⁻¹ と推定される。この推定値には大きな不確実性があるが、それを考慮すれば、モデルの計算値はダストの沈着フラックスからの推定と同じオーダーの値を示している。Mori et al. (JGR, 2014) は、沖縄県における 2011-2012 年の湿性沈着のみの F_{BC} の観測を行い、66 mg m⁻² yr⁻¹ と報告している。乾性沈着を含まない下限の見積もりであることを考慮に入れると、本研究におけるモデル計算値とも同程度であることがわかった。

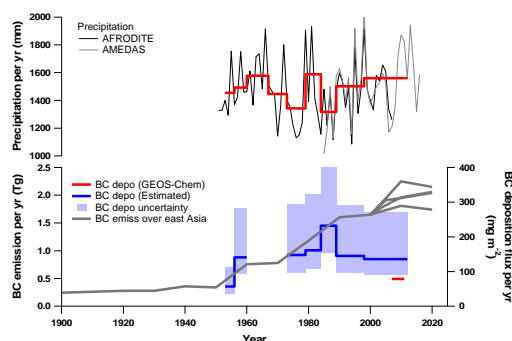


図 6. (上) 一ノ目瀧における過去の年間降水量の経年変動。(黒実線が APHRODITE のデータ、灰実線が AMEDAS (男鹿真山) のデータを APHRODITE にスケールしたもの) 赤線は大気物のコアの区分に合わせて平均した積算降水量。(下) BC の沈着フラックスの経年変動。(青実線が平均、薄い青の影が CF_{Soil} の不確実性の幅) 灰色の実線は図 3 と同様に東アジア域の BC の排出量。赤線は GEOS-Chem で計算された値。

1970 年代後半から 1980 年代にかけては、アジア大陸起源のダスト沈着が増大している。これは、アリューシャン低気圧が強化され、偏西風が 30-40°N で強くなり、ダスト輸送が相対的に南回りになり、日本本州付近に運ばれやすくなった事に起因する。(Nagashima et al., GRL, 2016) BC に関して、同様に極大的に沈着フラックスが増大していることが分かった。

仮にすべての BC が湿性沈着で一ノ目瀧に沈積したと仮定すれば、積算降水量で沈着フラックスを除することで、雨水中の濃度がわかる。雨水中の BC 濃度は、ある程度の長期間で見れば、(例えば、月平均レベル) では、大気中の浮遊 BC 濃度と正相関し、かつ直線性もある。(Mori et al., JGR, 2014) 1953-1956

年においては 39.0 (26-78) μg L⁻¹、1998-2012 年では 87.0 (58-174) μg L⁻¹ と変化していたことが分かった。1950 年代と近年では濃度レベルが異なっていたことが示唆される。

堆積物中 BC 濃度に対して、BC 沈着フラックスの増加傾向がそれほど明瞭でないのは、近年ダストの発生も減少傾向にある可能性、(Nagashima et al. GRL., 2016) 日本海における近年の海表面気温の増加 (Sato and Sugimoto, WR, 2013) が、降水量増加をもたらす、結果として東アジア大陸から日本への輸送途中での降水除去効率も増加している可能性の両方の要素が理由として考えられる。

本研究においては、モデルの長期計算が実施できなかった。今後の長期計算とデータ解析から、近過去の BC 動態を検証することが可能となる。

<引用文献>

- Elmquist et al., *Global Biogeochem., Cycles*, 20, GB2009, doi:10.1029/G2005GB002629, 2006.
- Hammes et al., *Global Biogeochem., Cycles*, 21, GB3016, doi:10.1029/2006GB002914, 2007.
- Kitano and Fujiyoshi, *Geochem. J.*, 14, 289-301, 1980.
- Lamarque et al., *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 7017-7039, doi:10.5194/acp-10-7017-2010, 2010.
- Liu et al., *J. Geophys. Res. Atmos.*, 116, D00A14, doi:10.1029/2010JD05145, 2011
- Mori et al., *J. Geophys. Res. Atmos.*, 119, 10485-10498, doi:10.1002/2014JD022103, 2014.
- Nagashima et al., *Geophys. Res. Lett.*, 43, 2835-2842, doi:10.1002/2015GL067589, 2016.
- Sato and Sugimoto, *Water. Resour. Res.*, 49, 7763-7777, doi:10.1002/2012WR013206, 2013.

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計 3 件)

- Miyakawa, T., N. Oshima, F. Taketani, Y. Komazaki, A. Yoshino, A. Takami, Y. Kondo, and Y. Kanaya, Alteration of the size distributions and mixing states of black carbon through transport in the boundary layer in east Asia, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 査読有, 17, 2017, 5851-5864, doi:10.5194/acp-17-5851-2017.

- Chen, J., S. H. Budisulistiorini, M. Itoh, W. C. Lee, T. Miyakawa, Y. Komazaki, L. D. Q. Yang, and M. Kuwata, Water Uptake by Fresh Indonesian Peat Burning Particles is limited by Water Soluble Organic Matter, *Atmospheric Chemistry and Physics*

Discussion, 査読有, 2017,
doi:10.5194/acp-2017-136.

Ikeda, K., H. Tanimoto, T. Sugita, H. Akiyoshi, Y. Kanaya, C. Zhu, and F. Taketani, Tagged tracer simulation of black carbon in the Arctic: Transport, source contributions, and budget, Atmospheric Chemistry and Physics Discussion, 査読有, 2017, doi:10.5194/acp-2017-237.

[学会発表](計6件)

Ikeda, K., H. Tanimoto, Y. Kanaya, C. Zhu, and F. Taketani, Long-range transport of black carbon to the Arctic: Tagged tracer simulation using GEOS-Chem, The 8th International GEOS-Chem Meeting, 2017年5月2日、アメリカ合衆国 ケンブリッジ (ハーバード大学)

Ikeda, K., H. Tanimoto, Y. Kanaya, C. Zhu, and F. Taketani, Model analysis of long-range transport of black carbon to the Arctic with tagged tracer simulation, European Geophysical Union 2017 General Assembly, 2017年4月26日、オーストリア ウィーン

池田恒平、谷本浩志、金谷有剛、朱春茂、竹谷文一、タグ付きトレーサーモデルを用いた北極域へのブラックカーボンの長距離輸送の解析、第22回大気化学討論会、2016年10月14日、北海道札幌市 (北海道大学)

廣野晃一、岡崎裕典、宮川拓真、長島佳菜、ベーリング海堆積物中の元素状炭素含量変化、日本地球惑星科学連合大会2016、2016年5月24日、千葉県千葉市 (アパホテル&リゾート東京ベイ幕張)

池田恒平、谷本浩志、奈良英樹、向井人史、野尻幸弘、遠嶋康徳、森野悠、長島達也、定期貨物船によるアジア・オセアニア域でのO₃、CO、PM_{2.5}、BC観測と全球・領域化学輸送モデルの比較、第21回大気化学討論会、2015年10月19日、東京都目黒区 (東京工業大学大岡山キャンパス)

Ikeda, K., H. Tanimoto, H. Nara, H. Mukai, Y. Nojiri, Y. Tohjima, Y. Morino, and T. Nagashima, Multi-model comparison of O₃, CO, PM_{2.5}, and BC with cargo ship observations in Asia and Oceania, The 7th International GEOS-Chem meeting, 2015年5月4日、アメリカ合衆国 ケンブリッジ (ハーバード大学)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮川 拓真 (MIYAKAWA, Takuma)
国立研究開発法人海洋研究開発機構・地球
表層物質循環研究分野・研究員
研究者番号: 30707568

(2) 研究分担者

池田 恒平 (IKEDA, Kohei)
国立研究開発法人国立環境研究所・地球環
境研究センター・特別研究員
研究者番号: 60726868

(3) 連携研究者

長島 佳奈 (NAGASHIMA, Kana)
国立研究開発法人海洋研究開発機構・地球
環境観測研究開発センター・技術研究員
研究者番号: 90426289