

「地球変動のメカニズム」  
平成11年度採択研究代表者

梶井 克純

(東京大学先端科学技術研究センター 助教授)

## 「化学的摂動法による大気反応機構解明

### 1. 研究実施の概要

大気環境の変動の中でも対流圏でのオゾンの増加、酸性化および温暖化ガスの増加が深刻な問題となっている。これらの現象の精密な将来予測及び対策を議論するためには詳しいメカニズムの解明が行われなければならない。それにはこれらの現象に密接に関連した、反応中間体ラジカル (HOx、NOx、ハロゲン) 等の動態を把握することが重要となる。これらの中間体は大気中で2次的に生成するので、それらの生成及び消失過程のバランスで濃度場が規定されることになる。そこで、これらの化学反応を一義的に抑えるためには濃度場の測定に加えて消失過程の情報を得る必要がある。それには反応中間体の大気寿命を測定する必要がある。大気寿命の測定は(光)化学定常状態にある大気に人為的な摂動を与え過剰なラジカルをパルス的に発生させ、その化学的緩和を直接検出することにより測定する。

本研究では大気反応機構の解明のために中心的役割をすると考えられる反応中間体化学種(ここでは、主にOH、NOx、ハロゲン)の濃度場の測定装置の開発と、それら反応中間体物質の大気寿命測定法の確立を行い、反応機構の解明を目指す。

### 2. 研究実施内容

平成11年度はNOxの大気寿命測定装置の開発とハロゲン種の大気中での役割について中心的に研究を行った。大気寿命測定装置ではレーザー誘起蛍光(LIF)法を用いNO<sub>2</sub>を高選択性、高感度および短時間で測定できる装置の開発を行った。ハロゲン化学種については小笠原父島において反応性の炭化水素を採取し分析することにより検討を行った。

(1) LIFNO<sub>2</sub>測定機の開発

可視域に存在するNO<sub>2</sub>の電子吸収帯を利用し、レーザー光励起を行いその際に発するレーザー誘起蛍光(LIF)を測定することでNO<sub>2</sub>の濃度を定量する装置を開発した。本装置は以下に示す要素から構成されている。

- ・大気導入排気システム
- ・光子計数システム
- ・LIF測定用セル
- ・励起レーザーシステム
- ・LIF検出用光学系
- ・レーザー光強度ゆらぎ補償システム
- ・検出信号のゲート機構
- ・演算処理及び装置の制御システム

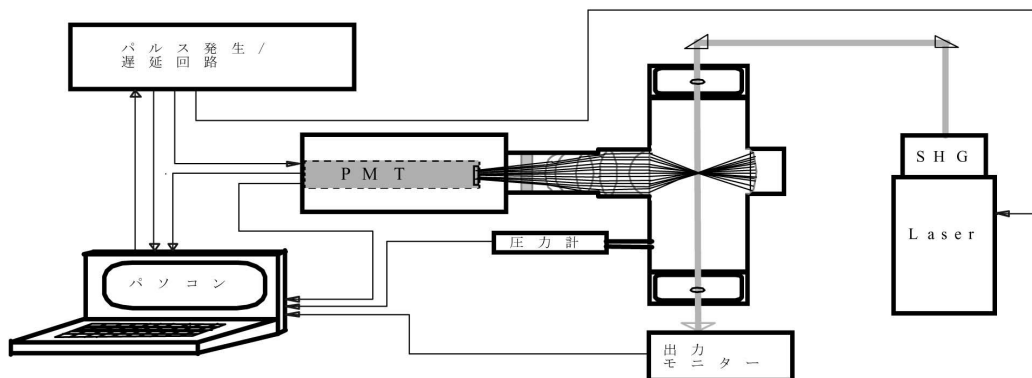


図1 LIFによるNO<sub>2</sub>測定装置の概略

検出下限値として1分間の積算で4 pptv以下の性能を有するNO<sub>2</sub>濃度測定装置を開発することが出来た。

夜間においては局所的な発生源がない場合NOは大気中のオゾンによりほぼNO<sub>2</sub>に変換されているので、そのような定常状態においてパルスのNOを大気中に放出するとオゾンあるいはNO<sub>3</sub>との反応によりNO<sub>2</sub>へと変換されていくはずであり、そのような状態でのNO<sub>2</sub>の濃度変動を実時間で補足していくことにより大気中でのNO<sub>x</sub>の寿命を測定できると考えられる。今後は本装置を実大気に適応して大気寿命の測定を目指す。

(2) 炭化水素測定によるハロゲン種の役割の推定

アジア大陸で放出された人為起源の炭化水素は偏西風により太平洋に吹き出される。そこで、東京から約1000 kmはなれた小笠原父島において反応性炭化水素を測定し海洋上を輸送されてくる過程での反応機構を推定した。

1999年12月に父島で大気を数日間にわたりキャニスターに採取し、実験室に持ち帰り分析した。32個のサンプルが得られた。これまでに別の地点で測定した非メタン炭化水素の濃度と比較すると、父島では海洋上としては比較的高い非メタン炭化水素濃度があらわれることがわかった。冬季には大気中のOHラジカル濃度が低いので、大陸の発生源から放出された非メタン炭化水素は比較的大気中での

寿命が長く、父島まで長距離輸送されていることがうかがえる。父島に達した空気塊がどのような経路を通ってきたかを計算するバックワードトラジェクトリー計算により、発源地域（中国大陸・朝鮮半島・日本列島）から父島までの空気塊の到達時間により分類をした。図2にエタンの濃度と発源地域からの輸送時間を示してある。この図より、両者には明確な逆相関があり、西からの風が強く大気塊がはやく父島に到達するとより汚染の影響を受けていることがわかる。これより冬季に大陸の汚染大気が太平洋に長距離輸送していることが明確となった。空気塊の到達時間が長くなると大気中のOHラジカルにより非メタン炭化水素の濃度が減少してゆくが、より反応性に富んだ物質ほど消失速度は速くなる。i-ブタンとn-ブタンはOHによる酸化はほとんど同じ速度だが、塩素原子による反応はi-ブタンのほうがn-ブタンより速く進行する。そこで図3のような非メタン炭化水素の比をとることにより塩素原子による酸化の影響を検討することができる。もし発源地域でこれらの非メタン炭化水素の比率が一定だとすると、OHラジカルだけでこの空気塊が酸化したときは左に移動し、塩素原子により酸化したとすると上方向へ移動する。父島での測定結果をこの図にプロットしてみると、汚染地域からの輸送時間が短いものと長いものをくらべると左上の方向に移動している様子がわかる。これは大気中でOHやClによる酸化を輸送時間が長いものほど受けているからと考えられる。BOXモデル計算により検討をしてみる。OHラジカルの濃度を $3.6 \times 10^5 \text{ molecules/cm}^3$ としたとき、塩素原子濃度を変化させたときの計算結果を図3に示してある。父島での測定結果は塩素原子濃度が $3 \times 10^3 \text{ atoms/cm}^3$ としたときにもっともちかくなり、塩素原子が海洋大気のなかで存在していることが示唆される。

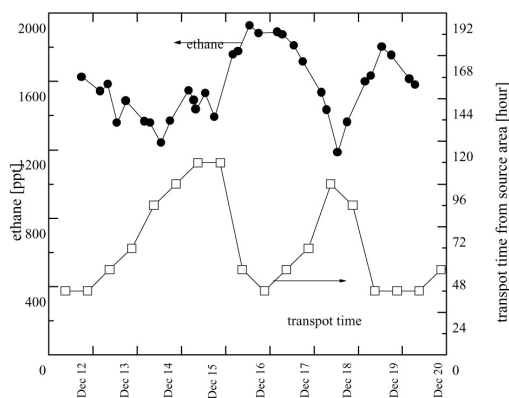


図2 エタンの濃度と汚染地域からの輸送時間の関係

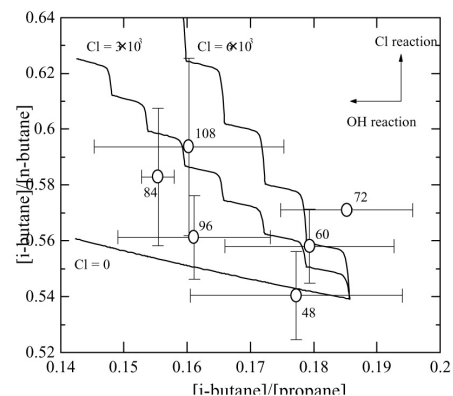


図3 OH,Clの酸化の酸化による炭化水素比の変化

### 3. 主な研究成果の発表（論文発表） 無し