

「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

大気環境変動の中でも対流圏オゾンの増加、大気の酸性化及び温暖化ガスの増加傾向は大きな社会問題として取り上げられている。これらの変動のメカニズムを解明し精度の高い将来予測を行うことが大気化学に課せられた最も重要な課題である。将来予測が可能なモデルの現時点での不確実性としては、化学過程の不確実性(ラジカル反応および不均一反応) 化学物質の排出量見積りでの不確実性(人間活動および生物活動による) 輸送過程の不確実性(水平および鉛直運動における)などがあげられる。精密な現状把握を行うためには上記過程の不確実性を減らす努力を行う必要がある。本研究では化学過程の不確実性を減らすべく反応中間体ラジカル( $\text{HO}_x$ 、 $\text{NO}_x$ 、およびハロゲン)等の動態を把握しその役割について検証していくことを目指す。反応中間体は大気中で主に太陽光による光化学反応により2次的に生成するので、それらの生成およ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。本研究では濃度場の測定に加えてその消失過程を化学的摂動法により直接測定することにより一義的に反応中間体の生成 - 消滅を明らかにしていく。短寿命化学種の大気寿命の測定手法の確立と精密な濃度場の測定装置の開発をおこない、野外における実大気観測を通して大気反応機構の解明を目指す。

### 2. 研究実施内容

平成12年度は昨年度に開発されたLIF- $\text{NO}_2$ 濃度測定装置およびハロゲン測定装置を実際に野外に持ち出し、観測を行い実用性、問題点の洗い出しを行った。その際、NOから $\text{NO}_2$ への大気化学変換過程に対して新たな知見を得た。また、東アジアの大気質を大きく左右する一酸化炭素の長期観測のデータ解析からシベリアにおける森林火災の影響が、太平洋沿岸域に大きく現れることが明らかとなった。

#### LIF- $\text{NO}_2$ 濃度測定装置による野外観測

レーザー誘起蛍光法による $\text{NO}_2$ 濃度測定装置の高度化により1分間の積算で約3 pptvの濃度まで計測可能な $\text{NO}_2$ 計が開発されたので、平成12年度は本装置を北海道の利尻島に運び既存の光分解法による $\text{NO}_2$ 計との相互比較を行った。その結果良好な一致を見たことから本装置が実用に耐えうるものであることが実証され

た。本研究で開発されたLIF-NO<sub>2</sub>計は高い時間分解能を有しオゾンによる化学干渉も既存のものに比べはるかに受けにくいことから、航空機観測への応用が期待される。

利尻島での野外観測で得られたNO<sub>2</sub>、オゾンおよびJNO<sub>2</sub>の測定値から光化学定常状態(PSS)を仮定してRO<sub>2</sub>ラジカル濃度を見積もるとBOXモデル計算から得られた値より系統的に大きな値を示すことが明らかとなった。

(NO<sub>2</sub>/NO)の実測とモデルの比の値をNO<sub>x</sub>濃度の関数で示すと図1のように低濃度のNO<sub>x</sub>のときにNO<sub>2</sub>濃度が理論値よりも大きくなることが明らかとなった。このことから、NO → NO<sub>2</sub>の変換過程としてオゾン、RO<sub>2</sub>ラジカルだけではなくその他の変換プロセスが重要であることが示唆された。現段階ではIOラジカルとNOの反応が寄与していると推測している。

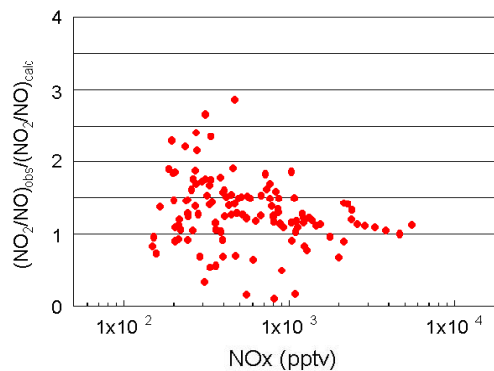


図1 実測及びモデル計算による  
(NO<sub>2</sub>/NO)比とNO<sub>x</sub>濃度の関係

#### ハロゲン測定装置による野外観測

化学イオン化質量分析法によるCl<sub>2</sub>およびBr<sub>2</sub>測定装置がおおむね完成したので沖縄本島辺戸岬において試験的な野外観測を行った。Cl<sub>2</sub>についてはオゾンおよび水蒸気による干渉が大きく実大気濃度測定は出来なかったがBr<sub>2</sub>については、図2に示すとおり測定が可能であることが判明した。現状では多くの値が検出下限値(5分間の積算で約10ppt)以下であるので更なる検出感度の向上が必要であることが明らかとなった。また、より精度の高い測定を行うためには頻繁にゼロガスを導入する必要があるため、今後はゼロガス発生装置の開発を行う必要があることが明らかとなった。

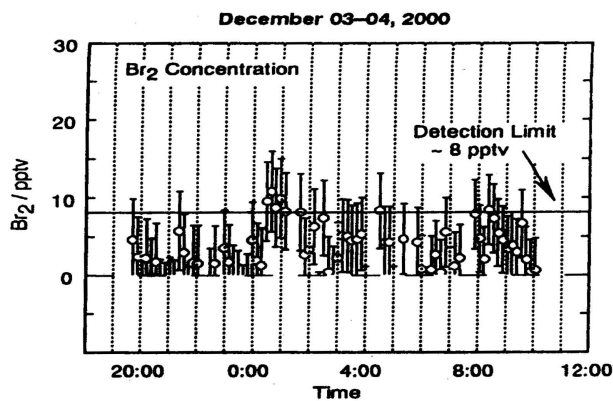


図2 沖縄辺戸岬で得られたBr<sub>2</sub>濃度の時間変化

### シベリア森林火災の大気への影響

アジア大陸北部のシベリアにおいて大規模な森林火災が春期から夏期にかけて発生することが明らかとなってきたが、シベリアの森林火災の大気に対する影響について研究をおこなった。ここでは、アメリカ海洋大気局 (NOAA) の提供する人工衛星データの高分解能赤外画像写真 (AVHRR) を解析することにより、シベリア全土における森林火災の規模を  $1^\circ \times 1^\circ$  単位のグリッドデータ化し全体の描像を把握した。八方尾根において連続観測を行ってきた一酸化炭素濃度について流跡線解析により、その空気塊のオリジンを分けて調べたところ図3に示す通り森林火災が起きているところを通過した場合の一酸化炭素濃度は約50ppbvも高濃度であることが明らかとなった。また、森林火災による一酸化炭素の放出量を見積もったところ年間50TgCOが放出されていることになり、東アジアでの化石燃料燃焼による一酸化炭素の放出量が約100TgCOであることを考えると非常に大きな負荷を大気に与えていることが明らかとなった。

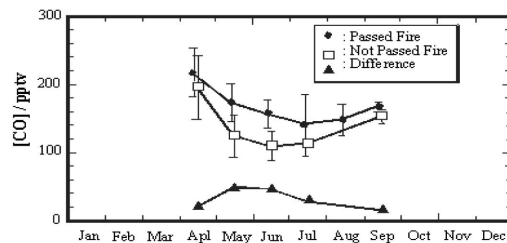


図3 森林火災を通過した時と通過しなかった場合に観測されたCO濃度とその差(月平均値)

### 3 . 主な研究成果の発表 ( 論文発表 )

Y. Kanaya, Y. Sadanaga, J. Hirokawa, Y. Kajii, and H. Akimoto, "Development of an LIF-based instrument for measuring tropospheric HOx radicals: instrumentation and calibrations", *J. of Atmos. Chem.* 38, 73-110( 2001 )

Pochanart, P., J. Hirokawa, J. Kreasuwun, N. Chansombut, P. Sukasem, M. S. Tabucanon, Y. Kajii, and H. Akimoto, "Tropical tropospheric ozone observed in Thailand", *Atmos. Environ.* 35, 2657-2668( 2001 )

Jun Matsumoto, Jun Hirokawa, Hajime Akimoto, and Yoshizumi Kajii, "Direct Measurement of NO<sub>2</sub> in the Marine Atmosphere by Laser Induced Fluorescence Technique", *Atmos. Environ.* 35, 2803-2814( 2001 )