

「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ーラジカル測定を中心としてー」

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(HO_x 、 NO_x 、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 、 NO_x 、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 13 年度は NO_2 濃度測定装置の開発を終えさらに本装置による NO_3 測定装置への拡張を図った。また、炭化水素濃度の観測は汚染大気/清浄大気の切り分けだけでなく光化学反応の活性度を知る上でも有力な情報を与える。母子里、八方、隠岐および沖縄で長期観測を行った。さらに大阪における都市大気の実験観測を行った。

(1) NO_3 濃度測定装置の開発

NO_3 と NMHC との反応は夜間の過酸化ラジカル(HO_2 、 RO_2)の発生源としても注目されている。さらに、 NO_3 は NMHC と反応して HNO_3 を生成するので、 NO_x から NO_3 を経由して HNO_3 へ変換される NO_x 消失過程を定量的に解明するうえで、中間体である NO_3 の挙動を解明することは非常に有意義である。 NO_3 ラジカルは可視域に強い振動構造を有する電子吸収スペクトルを示す。またこの波長($\lambda = 662\text{nm}$)により励起された NO_3 ラジカルは強く蛍光を発生し基底状態へ移るので NO_2 と同様に NO_3 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_3 の濃度を定量する装置の開発に着手した。

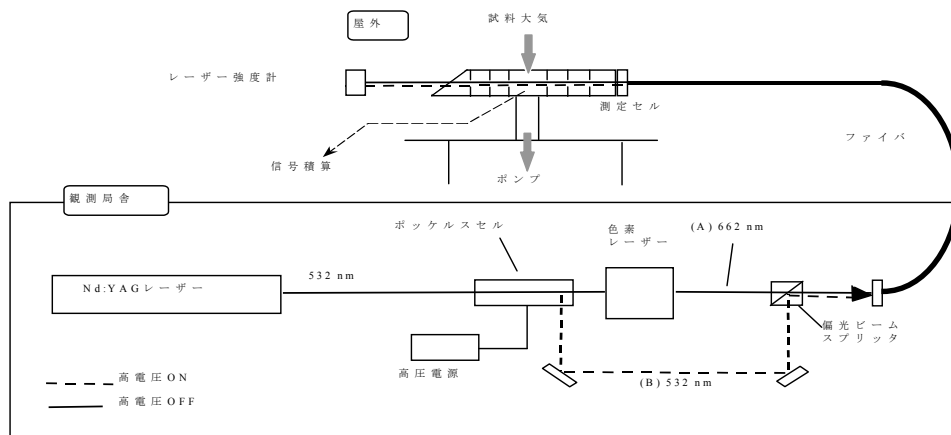
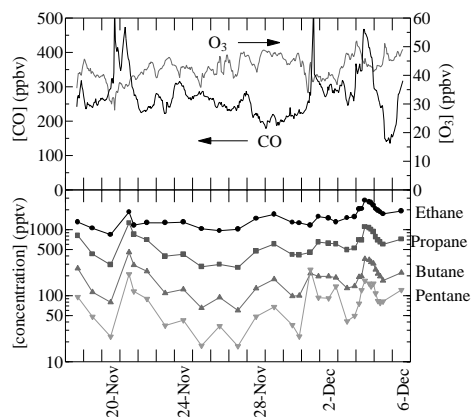


図1 NO₃濃度測定装置の概略図

現状では大雑把な見積もりとして1分間の積算で1 pptbまでNO₃濃度を測定できる装置の開発に成功した。今後はさらに感度の向上、背景光の低減および励起光の増強により検出下限値を10pptまで下げるべく改良を行う。

(2) 日本周辺各地域での大気調査

北海道の母子里はシベリア方面から空気が流れてくることが多く、汚染大気のもっとも大きな発生源となる中国沿岸部からの影響が少ない。そこでの連続観測から、東アジア地域でのあまり汚染を受けない状態での大気物質の濃度がどの程度であるかを明らかにすることができ、東アジア地域での典型的な季節変動を観測できつつある。八方・隠岐の測定では中国や韓国からの汚染大気の飛来状況を分析することができる。隠岐はより発生源から近いので、特に濃度が大きくなる期間が見られ、汚染大気の長距離輸送が確認でき、八方ではより輸送の時間が長いので、汚染大気がある程度時間をかけて光化学的変質を受けたものとなっていることが明らかとなった。また、沖縄は夏は太平洋からの清浄な空気を測定することになるが、冬季には中国南西沿岸部からの汚染大気の長距離輸送の影響を強く受けることになり、しばしば高濃度の一酸化炭素や炭化水素濃度が観測された。図2に観測された一酸化炭素、オゾン、いくつかの炭化水素の濃度変動をしめす。これらの濃度の変動は比較的大きな変動をしている。一酸化炭素と炭化水素は似たような濃度変動をしており、オゾンはこれらと逆相関がある。バックワードトラジェクトリー計算を炭化水素を測定した時刻にあわせて行い、アジア大陸の発生源から沖縄に到達するまでの時間をそれぞれ求めた。発生源からの輸送時間とエタンの濃度をプロットすると、輸送時間が48時間ぐらいまでは



輸送時間と濃度に逆相関がみられる(図3)。輸送時間が短いものは基本的には中国大陸からくる場合であり、人間活動が盛んな中国沿岸部から汚染大気が東に位置する沖縄に長距離輸送されていることが分かる。この輸送時間と濃度の関係は炭化水素の種類によらず概ね一定の値であったことから、冬季における中緯度帯では炭化水素濃度の減衰はOHラジカルとの反応ではなくむしろ拡散過程が支配していると考えられる。

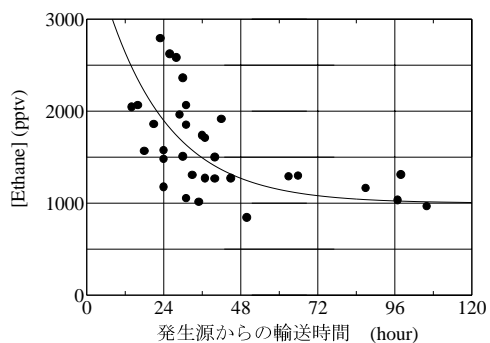


図3 エタンの輸送時間と濃度

(3) 大阪における都市大気観測の総合観測

都市大気は人間活動による大量の炭化水素、一酸化炭素および窒素酸化物を含むことからその大気反応機構を解明するためにはHO_xラジカル、RO₂ラジカル、NO_x、反応性炭化水素、一酸化炭素、J-Values、過酸化物、アルデヒド類およびエアロゾルなどを総合的に観測する必要がある。光化学的なオゾン生成能を評価する上でもHO_xおよびRO₂の測定は本質的に重要となる。これらの目的から2002年春季に大阪府立大学工学部屋上において総合観測を実施した。具体的な研究対象としては、

- ・ RO₂/LIF測定装置の長期連続観測の実用性の検証
- ・ RO₂/LIFによるRO₂濃度と光化学平衡によるRO₂予測値との比較検討
- ・ 夜間におけるRO₂の発生源の特定
- ・ NOの大気寿命の観測とモデルの比較
- ・ LIF/NO₂測定と光分解化学発光との比較検討
- ・ 日中のHO_xラジカルソースの検討

を設定し観測を行った。詳しい解析は今後行う予定である。

2. 研究実施体制

(1) 東大先端研グループ

- ① 研究分担グループ長 梶井克純(東大先端研、助教授)
- ② 研究項目
 - ・ 窒素酸化物ラジカル超高精度・超高感度測定装置の開発
 - ・ 反応性炭化水素長期観測
 - ・ 無機ハロゲン測定装置開発
 - ・ OHラジカル大気寿命測定装置の開発

(2) 大阪府大グループ

- ① 研究分担グループ長 坂東 博(大阪府大、教授)
- ② 研究項目
 - ・ NO測定装置の時間分解能の向上

- ・ LIF法を用いたNO₂測定によるRO₂化学増幅測定装置の開発

4. 研究成果の発表

(1) 論文発表

- Measurements of ozone and nonmethane hydrocarbons at Chichijima island, a remote island in western Pacific: Long-range transport of polluted air from the Pacific rim region; Shungo Kato, Pakpong Pochanart and Yoshizumi Kajii
Atmospheric Environ. 35, 6021–6029 (2001).
- Influence of Siberian forest fires on Carbon Monoxide concentration at Happo, Japan; Shungo Kato, Pochanart Pakpong, Jun Hirokawa, Yoshizumi Kajii, Hajime Akimoto, Yoko Ozaki, Kinichi Obi, Takao Katsuno, David G. Streets, Nikolay P. Minko
Atmos. Environ. 36, 385–390 (2002).

(2) 特許出願

国内特許 2件(申請中)