

B-1 温室効果気体等の組成・濃度の時間的・空間的変動の動態解明に関する研究
(2) 反応性温室効果気体(メタン, NMHC等)の動態解明に関する研究

研究代表者 国立環境研究所 坂東 博

環境庁 国立環境研究所

地球環境研究グループ 温暖化現象解明研究チーム

化学環境部 計測技術研究室
動態化学研究室

坂東 博
横内陽子
酒巻史郎
向井人史
田中 敦

研究期間 平成2年度～4年度

平成2-4年度合計予算額 61,509千円

[要旨]

近年の対流圏オゾンの増加にみられるように、大気中の反応を通して温室効果気体の生成・消滅に影響を与えることによって間接的に温室効果をもたらす気体(反応性温室効果気体)も地球の温暖化に大きな役割を果たしている。これらの物質はその反応性の故に分布が一様ではなく、その大気中における動態は未だ明らかになっていないものが多い。そこで、本研究では大気中に微量で存在し反応性温室効果気体として重要な非メタン炭化水素、窒素酸化物、イソプレン、ジメチルサルフォキサイドについてその分析手法を確立した。その手法を使って航空機や船舶を使った空間分布測定や、定点での継続的なサンプリングによる濃度の時間変化測定を実施し、これら反応性温室効果気体の大気中での動態を調べた。メタン、非メタン炭化水素を含めた軽炭化水素(C1-C5)については北西太平洋上大気中における濃度レベルとその空間分布、日本近傍のバックグラウンド域での季節変動を、窒素酸化物では日本周辺海洋上での濃度レベルと分布、流入経路別の汚染状況を、イソプレンについては発生源である亜熱帯・温帯の広葉樹林内における濃度とその変動、発生量評価の改善法を、ジメチルサルファイドについては太平洋上大気中の緯度分布と発生源としての土壌の重要性を、明らかにした。

[キーワード] 反応性温室効果気体、非メタン炭化水素、窒素酸化物、有機硫黄化合物、時間・空間分布

1. 序

地球温暖化の主要因として二酸化炭素の大気中濃度の増加が挙げられるが、メタン・亜酸化窒素・ハロカーボン類・対流圏オゾンといった大気微量成分の濃度も増加し続けていることが知られており、これら物質の持つ温室効果が近い将来において二酸化炭素と同程度に温暖化に寄与する可能性も指摘されている。温室効果気体は二酸化炭素やメタンのようにそれ自身が放射活性な気体(直接的温室効果気体)を指し、従来それを対象に議論されてきた。しかし、1992年のIPCC補足報告書において、大気中の反応を通して直接的温室効果気体の生成・消滅に影響を与えることに

よって間接的に温室効果をもたらす気体(反応性温室効果気体)も地球の温暖化に大きな役割を果たしている可能性が指摘され、この温室効果について定量的な見積りを行う必要性が高まってきた。そのためには、大気中における反応性温室効果気体の分布・変動等その動態に関する科学的知見が必要不可欠である。

2. 研究目的

メタンは直接的温室効果気体でもあるが、非メタン炭化水素(NMHC)、一酸化炭素、窒素酸化物と共に大気中の一連の光化学反応により大気中OHラジカル濃度を左右して他の直接的温室効果気体の寿命に影響を与える。それらはまた温室効果気体の一つである対流圏オゾン生成の前駆物質でもあり、それら物質の濃度変動が近年明らかになってきた対流圏オゾンの濃度上昇の主要因である可能性が高い。植物起源炭化水素の中でイソプレンは最も重要な位置を占めている。その放出量は人為起源炭化水素の放出量を上回り、地球規模では炭素換算でメタン放出に匹敵している。この物質は大気中の反応によって、重要な反応性温室効果気体である一酸化炭素やオゾンを生成する。地球規模では、一酸化炭素全発生量の40%近くがこのイソプレン由来であるとの見積りもなされている。また、有機硫黄化合物は大気中での反応により硫酸を生成し、その硫酸はエアロゾルとなったり雲凝結核となって大気の温室効果に大きな影響を与える。

本研究では、未だ大気中での動態が明らかになっていないこれらの反応性温室効果気体の大気中での時間的・空間的変動を明らかにすることを目的とする。本研究においては反応性温室効果気体の中で重要な位置を占めている軽炭化水素類(メタン、C2-C5の非メタン炭化水素類(以下NMHCと略す))、窒素酸化物(NO_x)、イソプレンとその反応生成物、有機硫黄化合物の測定法を確立し、それら物質のフィールド測定を行い、時間・空間的な変動を測定し、さらにその変動要因を明らかにすることを目的として研究を行った。

3. 測定手法

(1) メタンおよびNMHC

メタン及びNMHCは、グラブ・サンプリング法(真空排気した内容積約2リットルのステンレス製容器を使用)で試料空気を採取し、水素炎イオン化検出(FID)-ガスクロマトグラフィ(GC)により分析を行った。

バックグラウンド域における季節変動・経年変動を調べるために、日本近傍のバックグラウンド地点として沖縄県石垣島(24.5° N, 124.3° E)、東京都小笠原母島(北緯26.7° N, 142.1° E)および北海道納沙布岬(43.4° N, 145.8° E)の3地点を選び、月1,2回の頻度で継続的に大気を採取し、炭化水素類の時間的濃度変動を調べた。またこれらの物質の空間分布を調べるために、NASAが実施した北西太平洋域を中心とする航空機観測キャンペーン(PEM-West)と国立環境研が中心となって実施したPEACAMPOT観測キャンペーンに参加して、炭化水素類の分析を行った。

(2) 窒素酸化物

化学発光法を利用した市販の高感度窒素酸化物分析計を航空機観測用に改良して測定に用いた。観測は、国立環境研が実施したPEACAMPOT観測キャンペーン(1991年10月、1992年11月)に参加して、日本海周辺海洋上大気中の窒素酸化物の空間分布を中心に測定した。

(3) イソプレンおよびその反応生成物

イソプレンおよびその反応生成物（メチルビニルケトン(MVK)とメタクロレイン(MAC)）の分析には、キャピラリー・GC/質量分析法（MS）を用いた。大気試料の採取は捕集管カラムへの濃縮法により行った。これらの物質は放出量の変動やその高い反応性により、時間的濃度変動が大きいことが考えられる。この時間変動を追跡するため自動的に試料採取-濃縮-分析を行うキャピラリー・GC/MSを開発し、イソプレンとMVK、MACの同時連続分析を行った。

観測は、イソプレン放出が盛んと考えられる亜熱帯の常緑広葉樹林として西表島での観測（イソプレンのみ）を行うと共に、つくばの松林（国立環境研）内でイソプレン、MVK、MACの同時連続観測を行った。

（４）有機硫黄化合物

ジメチルサルファイド（DMS）等の大気中有機硫黄化合物の測定は上で述べたと同様の前段濃縮/キャピラリー・GC/MSシステムを用いて行った。DMSの大気中反応生成物であるメタンスルホン酸(MSA)の大気中濃度の分析は石英フィルター上に捕集した大気粉塵を水で超音波抽出し、抽出物をグラジエントイオンクロマトグラフィにより分離して行った。

観測は、太平洋上において、緯度分布測定(南緯21度-北緯35度の間)と日内変動測定(4-6時間間隔)を行った。濃度変動の要因を探る目的からつくば地域内(国立環境研)において自動濃縮のシステムを用いて連続観測を行った。またDMS放出に対する土壌の寄与を調べるために土壌中DMSの測定も行った。

4. 測定結果

4.1 バックグラウンド地域における炭化水素類濃度の分布・季節変動

（１）北西太平洋上空における空間分布

図1は1991年秋にNASAが実施したPEM-West航空機観測に参加して得られたエタンの高度分布を示したものである。性質の異なる気塊ごとにシンボルを分けてある。図にみられるようにバックグラウンドの海洋性気塊（ここでは海洋上を10日以上漂っている大気とする）の中では海面から高度12km付近の圏界面まで炭化水素類はほぼ均一に分布していることが明らかである。これに対して日本の東部海洋上や台湾の南西部海洋上で観測された大陸から移流してくる大陸性気塊では、下層においては海洋性気塊の数倍の炭化水素濃度となっており、高度が高くなるにつれて濃度が低下しバックグラウンドとしての海洋性気塊の濃度レベルに近づく鉛直分布が得られた。

（２）日本周辺地域における炭化水素類の分布

飛行機や船等の観測プラットフォームを使った集中観測では、一時に広範囲の空間分布を調べることが出来る特徴があるが、日射および季節による分布の違いといった時間変動を知るためには一定の地点で通年の観測を行う必要がある。日本近傍のバックグラウンド

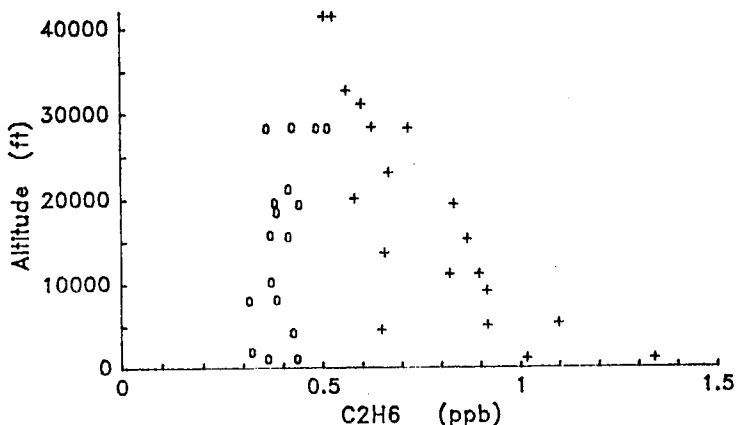


図1.大陸性気塊(+:日本の東方海上)および海洋性気塊(o:日本の東南海上)中でのエタン濃度の高度分布

地点として石垣島、小笠原母島および納沙布岬の3地点を選び、炭化水素類の時間的濃度変動を月1,2回の頻度で継続的に調べた。これらの地点で測定したメタン濃度を図2に示した。図中には比較のために同一採取・分析方法で実施した南極昭和基地(69° N, 39° E)でのメタン測定結果も示してある。図中の直線は各地点の測定値を最小二乗法で直線近似したものである。データ数は不十分であるが、各直線の傾きは日本周辺のバックグラウンド地点でメタンの増加が進行していること、その年平均増加率が1~2%程度であったことを示している。

大気中の炭化水素濃度は、その発生と大気からの除去過程(主にOHラジカルやオゾンとの反応)の平衡で決まる。3地点で観測した炭化水素濃度は7,8月に低く、1,2月に高くなる結果が得られ、主に大気的光化学反応活性を反映した結果となった。

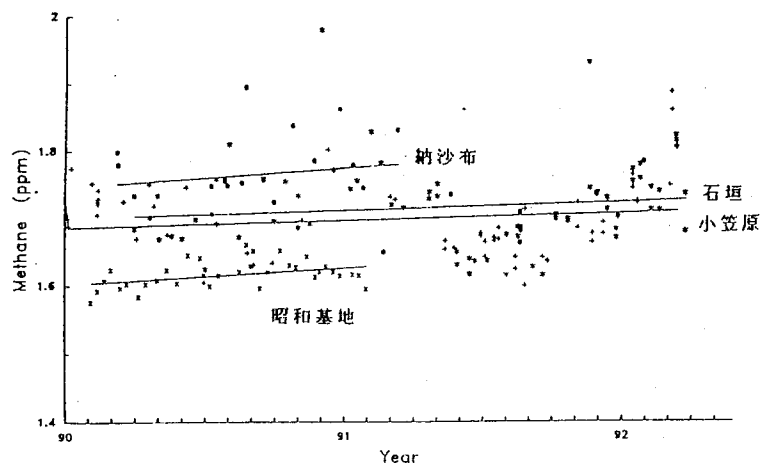


図2 石垣、小笠原、納沙布及び南極昭和基地でのメタン濃度の測定結果。石垣(+), 小笠原(*), 納沙布(o), 昭和基地(x)

4.2 日本周辺海洋上の窒素酸化物の分布

(1) 空間分布

1990年10月に実施したPEACAMPO T観測キャンペーンでは、長崎を起点に東シナ海、黄海、日本海上空を飛び、各海域上の大気の特徴を調べた。1例として図3、4に長崎→与論(10月5日)の観測における飛行高度とNOx^{*}、オゾンの濃度変化および大気温度、相対湿度の様子を示す。高度10000ft(約3km)の観測では、12時30分頃を境に前半の気塊では低NOx^{*}、高オゾン濃度、後半ではNOx^{*}の濃度上昇とオゾン濃度の低下が顕著である。図4に示した大気温度・相対湿度の変化と併せて考えるとこの飛行では10000フィートの高度で3種類の性質の異なる気団を捉えたことを示唆している。この例で示したように、NOx^{*}・オゾン・気温・湿度の値を元にこの観測で測定した気塊を性質の

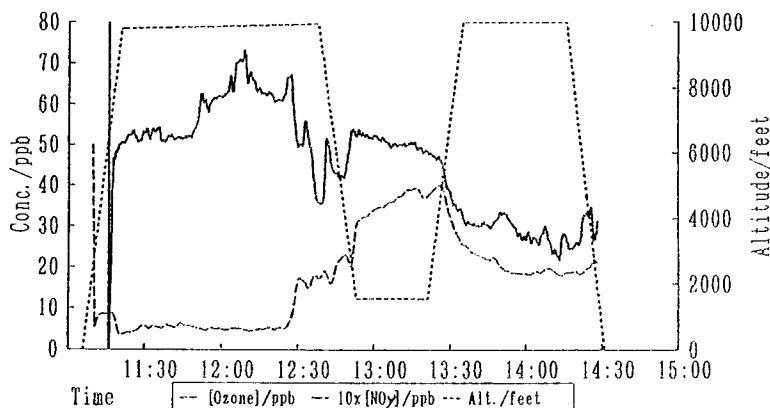


図3 東シナ海上空(長崎→与論, '91年10月5日)での観測高度とNOy, O3, 濃度

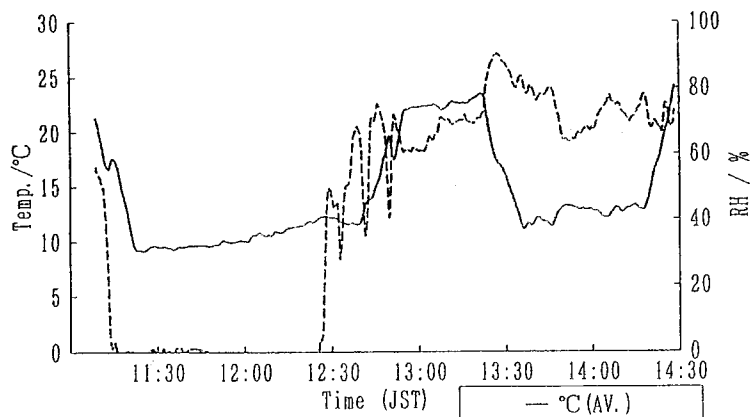


図4 図3の観測における大気温度、相対湿度

異なる気塊ごとに分け、各観測項目の平均値とその標準偏差を求めた。結果を表1に示す。

(2) 窒素酸化物の高度分布

1992年11月に実施されたPEACAMPOT観測キャンペーンでは東シナ海（長崎西方沖）、日本海（出雲北方沖）で、4高度ずつの水平飛行を行い高度分布測定を中心とする観測が行われた。

その結果を1つの図にまとめたのが図5である。高度5000フィート付近を境に、高高度側ではNOx*濃度が1ppb以下と低く、低高度側では2-3ppbと高くなっており、接地境界層内とその上でかなり濃度が異なっていることが明瞭にみとれる結果が得られた。

4.3 イソプレンとその反応生成物

国立環境研究所の松林内で測定したイソプレンとその反応生成物であるMVK、MACの同時連続測定の結果を示す。図6、7は、経日変化の例として夏（7月末）と晩秋（11月半ば）の1週間分ののデータを示したものである。図中上3段はイソプレン、MVK、オゾン濃度を、下2段はMVK/イソプレン濃度比とMVK/MAC濃度比を示している。図5にみられるように、夏期にはイソプレン、MVK、MACのいずれも日中に最大となる日変化を示す。一方、秋期から冬期にかけてのデータでは、

イソプレンの日変動は夏のそれと大きく異なり、しばしば日中よりも夕方にかけて最高値を示す（図7）。イソプレンの放出量は日射、気温の影響を受けて冬は夏の1/10以下になると言われているが、最高濃度では夏と同様1ppb近くなることもあることが図より明かである。

4.4 ジメチルスルフィドの大気中濃度とその変動

(1) 太平洋上大気中のDMSの緯度分布

1991年1-2月に、太平洋上大気中DMSの日内変動測定および緯度分布測定を行った。緯度分布測定は2月8日から20日にかけて南緯21.4度から北緯35.2度、東経164.5度から139.5度の海域を航海中に、午前と午後の10時に大気をサンプリングして行った。図8に示したDMSの緯度分布は、赤道周辺で濃度が高く、両半球とも15度付近に極小を示すほぼ南北に対称な分布を示す結果を得た。

表1. PEACAMPOT'91で観測された日本周辺海洋上の高度3kmにおける大気塊中の窒素酸化物・オゾン濃度と大気温度・相対湿度

Area	Date	Data #	[NOy]/ppb	[NO]/ppb	[O3]/ppb	Temp/°C	R. Hum/%
長崎 ↑↓ 与論	10/05	[05-1]	0.56±0.04	0.04±0.02	52±1	9.6±0.1	<1
		[05-2]	0.50±0.02	0.03±0.01	64±3	10.9±0.6	<1
		[05-3]	1.96±0.15	—	29±3	12.7±0.5	72±5
	10/06	[06]	1.25±0.23	—	43±3	12.6±1.2	49±11
長崎 ↑↓ 与論	10/07	[07]	0.51±0.15	—	51±6	8.0±1.4	6±5
	10/08	[08]	0.47±0.14	—	45±4	10.6±2.7	7±9
長崎 ↑↓ 新潟	10/10	[10-1]	0.17±0.03	—	57±4	10.4±0.6	<1
		[10-2]	0.69±0.07	—	42±2	9.3±0.2	69±4
長崎 ↑↓ 新潟	10/11	[11-1]	0.79±0.06	—	52±5	9.2±0.7	58±6
		[11-2]	0.41±0.10	(0.02±0.05)	56±2	10.8±0.7	8±5
		[11-3]	0.40±0.06	0.03±0.01	67±2	12.7±0.9	<1

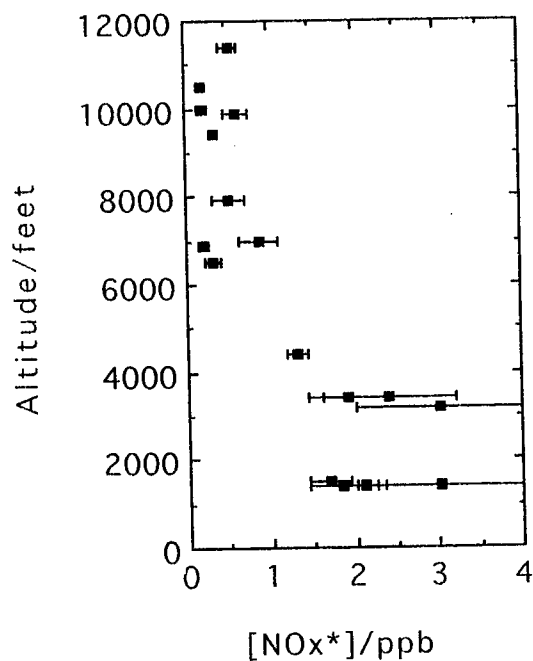


図5. 窒素酸化物の高度分布 ('91PEACAMPOT 10月)

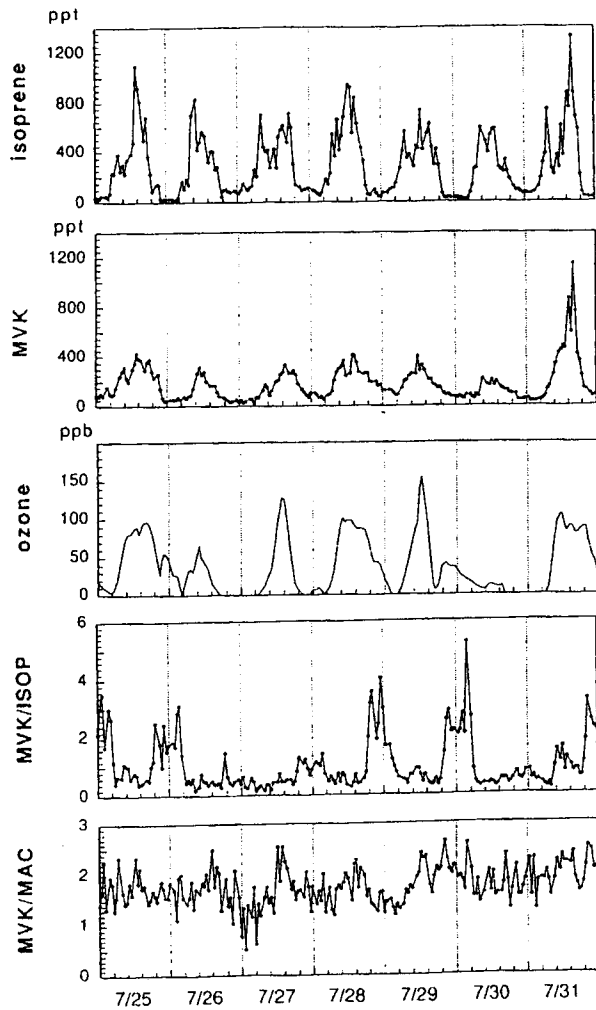


図6. 松林(つくば)内におけるイブレン、MVK、MAC 濃度とその比の変動(7月)

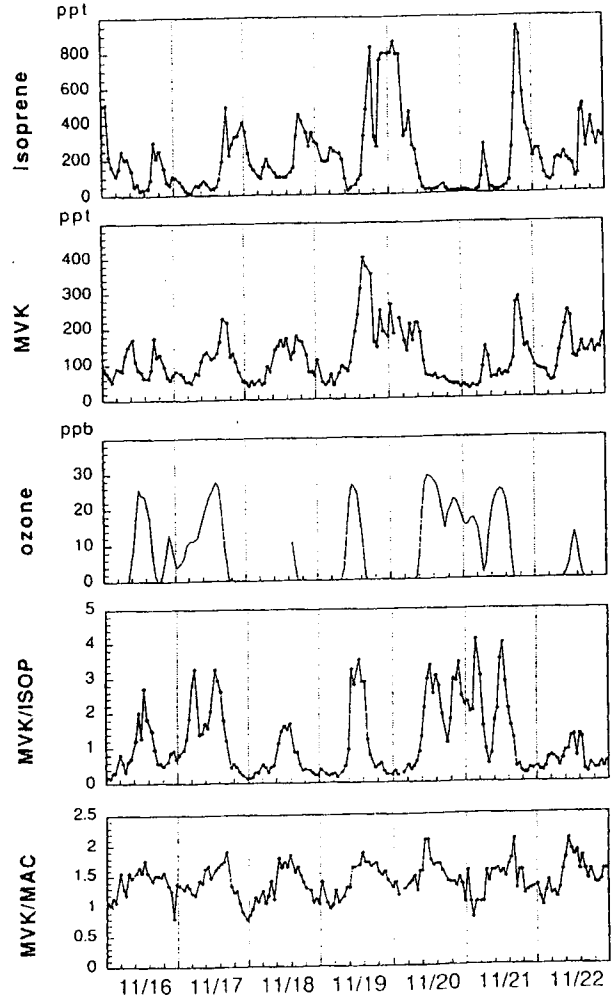


図7. 図6に同じ。但し、季節は11月

日内変動測定の結果は、大気中DMS濃度が夜間より日中高濃度であることを示した。

(2) 陸域におけるDMSの大気中濃度とその変動

DMS濃度の変動要因を詳細に検討するため、定点(国立環境研)における連続観測を行なった。

測定結果の例をオゾン濃度および気温のデータと共に図9に示す。DMS濃度は日中より夜間の方が高くなる傾向を示しており、またオゾンと強い負の相関を示した。これは、DMSが光化学反応で消失していることを示している。

(3) 隠岐島における大気中メタンサルホン酸濃度の測定

隠岐島内の2地点でローボリュームエアサンプラーを用いて1ヵ月毎の大気粉塵を採取したものをイオンクロマトの分析に供した。観測された濃度は10-100ng/m³で、南半球の同緯度帯のNorfolk島で測られた値と一致した濃度レベルであった。季節変動では5-6月に最大濃度となり冬期に

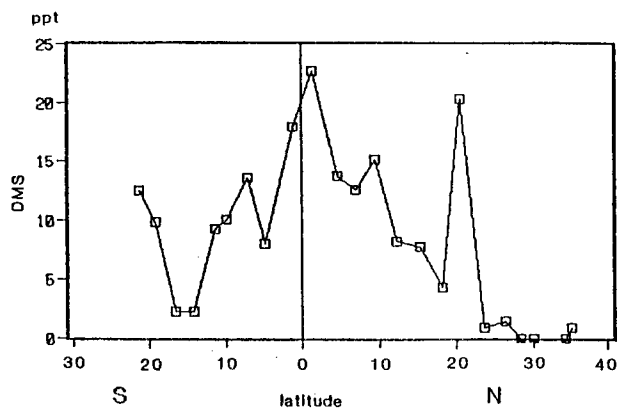


図8. 太平洋上大気中のジメチルサルファイドの緯度分布(1991年2月)

低濃度となる。

5. 考察

5.1 太平洋上バックグラウンド大気中の炭化水素

(1) 太平洋上大気中炭化水素濃度における大陸の影響

太平洋は地球上で自然に近い環境が維持されている最も広大な領域であるが、経済発展の著しい東アジア地域と隣接しているために特に西太平洋大陸縁辺域では現在人為汚染の影響を受けつつある。一般にメタン濃度は南半球よりも北半球の方が高く、北半球内でも高緯度になるにしたがってメタン濃度が上昇してゆくことは、NOAA/CMDL等の観測結果からよく知られている。本研究における炭化水素の定点観測でも、その傾向は明白に見られた(図2)。これは発生源が陸域に存在するメタンの性質を反映している。

大陸からの影響という観点でみると、同一緯度帯に存在する小笠原と石垣を比較してみることは興味深い。小笠原より2000km西に位置し、中国大陸から約500kmしか離れていない石垣の方が約10ppb高い濃度を示しており、メタンの発生源が明らかに陸域にあることを示す結果が得られた。このことは、石垣島に隣接する西表

島で1991年3月21日から24日にかけて約4日間観測した炭化水素類濃度の経日変動測定の結果からも明らかにされた。この観測期間中、22日夜半に前線の通過がありその前後で風系が南から北に転じたが、それに対応してメタンを含めた全炭化水素濃度は表2に示すように大きく増加した。この増加はこの地域を覆っていた気塊が比較的清浄な南の海洋性気塊から人為汚染の影響の大きい北西の大陸性気塊に交換した結果と解釈できる。

(2) 不飽和炭化水素の発生源について

表2でNMHC間の組成比を比較すると、その発生源が主に人為発生源であると考えられる飽和炭化水素濃度の対エタン濃度比は前線通過後の高濃度気塊の方が大きい。この結果はエタンと他のNMHCの大気中寿命の違いから判断して、大陸性の気塊の方が発生源からの放出後経過時間が短いことを示唆している。一方、不飽和炭化水素であるエチレン、プロピレンの対エタン比は、飽和炭化水素とは逆に前線通過前の海洋性気塊の方が大きい値を示す。エタンに比べてはるかに短い大気中寿命を持つ不飽和炭化水素のこの挙動は、海洋上に不飽和炭化水素の発生源があることを

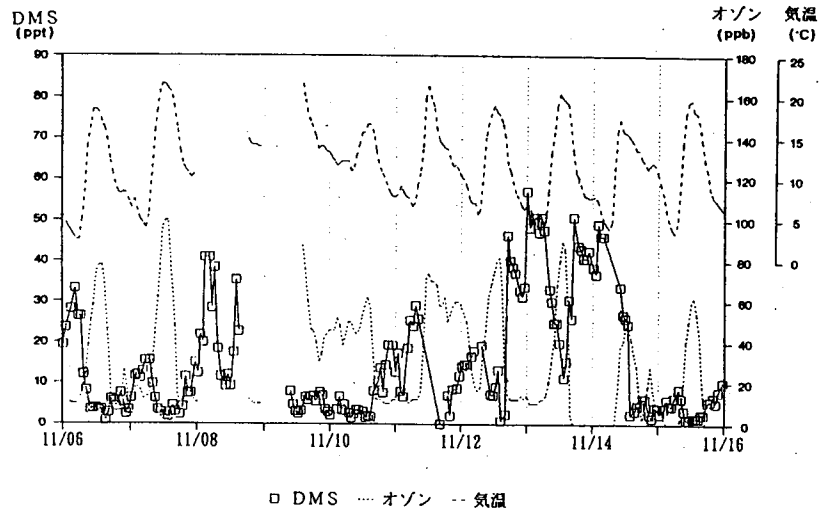


図9 つくば(国立環境研究所大気モニター棟)における大気中ジメチルスルフィド(DMS)とオゾン濃度の日変化の比較(1991年11月6~16日)

表2. 西表島白浜沖での前線通過前後における炭化水素濃度の比較

	平均濃度 (ppb)		濃度増分 (ppb)	19%相対濃度比	
	通過前	通過後		通過前	通過後
メタン	1637	1740	103		
エタン	1.044	3.707	2.663	1	1
プロパン	0.163	1.651	1.488	0.156	0.445
n-ブタン	0.056	0.416	0.360	0.053	0.112
iso-ブタン	0.038	0.302	0.264	0.036	0.082
アセチレン	0.219	1.328	1.109	0.209	0.358
エチレン	0.333	1.167	0.834	0.319	0.315
プロピレン	0.371	0.922	0.551	0.355	0.249

示唆しているものと考えられる。

5.2 日本周辺海洋上における窒素酸化物濃度の分布と大気の状態

(1) NO_x*、オゾンからみた日本周辺海域の自由対流圏大気の特徴とその移流経路：

今回観測した気塊をNO_x*濃度を指標にして比較する(4.2(1)、表1)と、約0.5ppb以下(表1でハッチなし)、1.2ppb以上(ハッチ付き)とその中間(ハッチ付き)の濃度を示す気塊でオゾン・気温・湿度に共通性がみられ、おおまかに云って表3に示すように3種類に分けることが出来る。表1のように分けられた個々の気塊に対して実施されたバック・トラジェクトリ(等圧面でのトラジェクトリ、日数

：5日間)計算の結果は、表

3に示した分類の中においてほぼ共通の移流経路を示した(1例のみ例外)

表2. 今回観測された日本周辺海洋上の10月の自由対流圏大気の特徴とその移流経路

表1. シボ	[NO _y]/ppb	[NO]/ppb	[O ₃]/ppb	Temp/°C	R. Hum/%	Back Trajectory
ハッチなし	≤0.5	(0.02~0.04)	≥50	≤11	<10	大陸北深部、バイカル湖、満州
ハッチ付き	0.7~0.8	(<0.02)	40~50	~9	60~70	北朝鮮沖合→能登沖合
ハッチ付き	≥1.2	(<0.02)	≤40	≥12	50~70	中国南部工業地帯

表1の中でハッチなし

で分類される気塊は観測において測定地点・日時が異なっているにもかかわらず、ほぼ共通して中国大陸北西深部からバイカル湖・満州上空を経る移流経路をとっている。したがって、これらの気塊は北半球高緯度の人為汚染の少ない大気の状態を反映したものと考えられる。一方、表1で共通のハッチを施した2種類の気塊は、それぞれがほぼ同じトラジェクトリを示すことから同じ気塊を日を替えて捉えたものと考えられる。NO_x*濃度の特に高い(ハッチ付き)の気塊は、中国南部揚子江流域の工業地帯上空を経てきており、この地域の汚染が西太平洋海洋上の大気の状態に影響を与えていることがこの結果から推測された。

(2) NO_x*とオゾン濃度の関係

上記のようにしてまとめた気塊ごとのNO_x*濃度とオゾン濃度の関係をプロットしたのが図11である。図中の[]内数字は表1のData#に対応し、楕円の大きさは各平均値(楕円重心位置)の標準偏差(1σ)を、バーは各気塊の中で観測された最大・最小値の幅を示す。バックグラウンド対流圏での光化学オゾン生成に対して現在のバックグラウンド大気組成ではNO_x(=NO+NO₂)がlimiting factorになっているとされており、

NO_x*は0.5ppb以下の濃度で、NO_x*とオゾンの濃度間に正の相関があることが予想されている。今回の観測では、図から明らかなようにNO_x*とオゾンの間に逆相関がみられ、NO_x*とオゾンの関係は予想とは逆の結果になっている。

大気汚染の著しい都市大気中では、光化学反応が十分に進行していない場合高NO_x濃度時にオゾン濃度が低下することはよく知られた現象である。しかし窒素酸化物濃度がオゾンに匹敵する数十ppbレベルでの現象であり、本

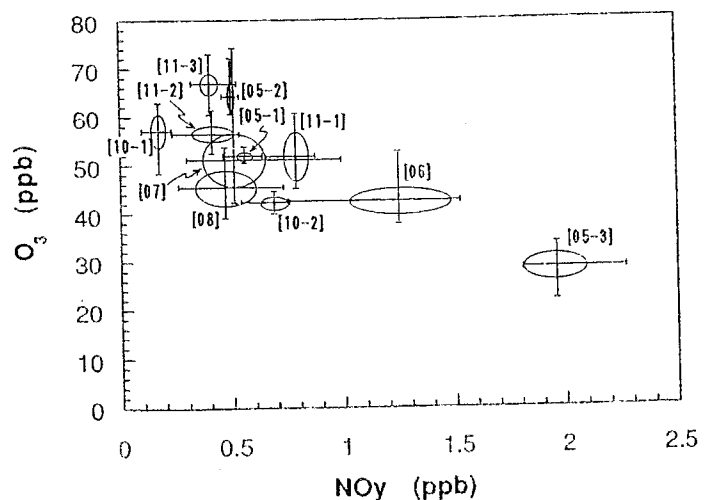


図10. O₃濃度とNO_x濃度の関係 ('91PEACAMPOT、10月。日本周辺海洋上)

研究で観測された濃度レベルではNOx*とオゾンの逆相関関係が単純に説明できない。この原因については今のところまだ不明である。NOx*の組成の解明、気塊の光化学反応性・反応の進行度の指標となる他の大気微量成分の検討が今後必要である。

5.3 イソプレンとその反応生成物

(1) イソプレンとその反応生成物の日変動パターンの季節変化

夏期にはイソプレン、MVK、MACのいずれも日中に最大となる日変化を示した(図6)。これは、イソプレンの放出が気温と日射量に依存し、またイソプレンと反応してMVK、MACを生成するOHラジカルも日中に最大濃度となるためと考えられる。各化合物間の相対比をみると、日中のMVK/イソプレン比とMVK/MAC比はそれぞれ約0.5と2程度で比較的一定している。おそらくこの安定した濃度比はイソプレン、MVK、MACの生成と消滅(主にOHラジカル反応と拡散)がバランスした結果であると考えられる。

これに対して、夜間におけるこれらの相対比は、オゾンの濃度に依存した傾向を示す。MVK/オゾン比はオゾン濃度が低い場合には日中とあまり変わらないが、オゾン濃度が高い場合にその比が2-5と大きくなる。夜間にはイソプレンの放出が急減するが、OHラジカル濃度が夜間にはほとんどなくなるためにOHラジカル反応は抑制され、オゾンとの反応が支配的になってくる。夜間のオゾン濃度が高い場合には、反応性がより高いイソプレンの消失とそれにとまなうMVK、MACの蓄積が促進される結果、MVK/イソプレン比(とMAC/イソプレン比)は高くなる。同様の効果が秋期、冬期の日変動(4.3、図7)を夏期のそれと異なるものにして最大の原因と考えられる。すなわち、日中のOHラジカルの濃度が低く、反応が抑制されるために夕方までに徐々にイソプレンが蓄積され最大濃度を与える。イソプレンとオゾンの負の相関も顕著で、この時期にはOHラジカル反応よりもオゾン反応の方が重要になっていることを示唆している。このことはMVK/イソプレン比、MAC/イソプレン比がオゾンと極めてよい相関を示すことから支持される。

(2) イソプレンの発生量推計時における反応の寄与

イソプレンの酸化反応ではMVKとMACが一次生成物として高収率で生成する。両化合物は他の反応生成物、例えばホルムアルデヒドや一酸化炭素と違い、その前駆物質が限定されているため、イソプレンの酸化メカニズムの検証やフラックス測定の際の反応によるロス分の評価に利用できる。

ここで、夏の日中にイソプレン、MVK、MACの生成と消失がバランスしている状況を仮定すると3成分の間に次式が成立する。

$$E_i = k_i \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{ISOP}] + k_d \cdot [\text{ISOP}] \quad \dots\dots(1)$$

$$k_i \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{ISOP}] \cdot \alpha = k_a \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{MAC}] + k_d \cdot [\text{MAC}] \quad \dots\dots(2)$$

$$k_i \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{ISOP}] \cdot \beta = k_v \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{MVK}] + k_d \cdot [\text{MVK}] \quad \dots\dots(3)$$

E_i:イソプレン放出速度; k_i:イソプレン-OH反応速度定数(1.0x10⁻¹⁰cm³molecule⁻¹s⁻¹、単位は以下同じ); k_a:MVK-OH反応速度定数(3.4x10⁻¹¹); MAC-OH反応速度定数(1.9x10⁻¹¹); k_d:拡散係数; [OH],[ISOP],[MVK],[MAC]:OHラジカル、イソプレン、MVK、MAC濃度; α、β:イソプレン-OHラジカル反応によるMVKとMACの収率。

MACとMVKの生成収率に関する最新の実験データ(α=0.25、β=0.36)を用いると(1)と(2)式からk_i·[OH]/k_d = 1.50、(1)と(3)式からk_i·[OH]/k_d = 1.70が得られる。両者はよく一致しており実

験的に得られた収率の値が妥当なものであることをものがたっている。またこの比からイソプレンの消失過程として反応と拡散の寄与がここではほぼ3:2であることが判る。したがってこの地域で空気力学的な方法によってイソペンフラックスを求める場合、2倍以上の補正が必要ということになる。

5.4 陸域におけるDMSの大気中濃度と土壌からの発生量

DMSは海洋起源の有機硫黄化合物で、特に熱帯域における雲凝結核となる硫酸粒子の前駆体として知られた物質である。4.4(1)でも見たように明らかに海洋に発生源を持つ。このことを考慮すると、つくばの地理的關係から海風となる東-南風の際に高濃度DMSが出現すると予測される。例えば、11月12日~14日にかけて50ppt前後の高濃度のDMSが出現している(4.4(1)、図9)。この時にはヨウ化メチルやプロモホルムといった他の海洋起源物質も急激に増加しており、海洋性気塊の影響を明らかに受けているものと思われる。しかし、1800組を越す連続観測データからは、DMS濃度と東-南の風向との間に顕著な相関は見出せなかった。このことは海洋以外にDMSの重要な発生源のあることを示唆するもので、具体的には土壌や植物等が考えられる。そこで、DMSの発生源としての土壌の役割を調べるために土壌中DMS濃度の測定を行なった。新たに開発した土壌中揮発性物質採取法を用いて、当研究所内の数種類の土壌2-3gを分析した結果、DMSの存在量は土壌1g当り数ngであった。これは海水中のDMS濃度に匹敵するもので、地球上のDMS発生源として土壌も重要であることがこの分析結果から明らかになった。

6. まとめ

本研究では、反応性温室効果気体として大気中に微量に存在する軽炭化水素類、窒素酸化物、植物起源炭化水素のイソペン、主として海洋から放出されると考えられているジメチルサルファイドについて、その分析法を確立すると共に、実際のフィールド観測を行って時間的・空間的分布を調べた。これらの観測から、以下の点が明らかになってきた。

- 炭化水素：

典型的なバックグラウンドと考えられる太平洋上大気中の炭化水素類の濃度レベルとその高度分布、

日本近傍のバックグラウンド域における炭化水素の季節変動とその振幅、大陸性気塊と海洋性気塊の炭化水素上の特徴。

- 窒素酸化物：

日本周辺海洋上大気の窒素酸化物の濃度レベルと高度分布、移流経路別の窒素酸化物に関する汚染状況。

- イソペン：

亜熱帯・温帯樹林内におけるイソプレンの濃度とその変動パターン、イソプレンの反応生成物の同時分析によるイソペン発生量評価の方法。

- ジメチルサルファイド：

太平洋上における大気中DMSの緯度分布、陸域における大気中DMS濃度と土壌からのフラックス。

これらの反応性温室効果気体はその反応性の故に、その大気中での分布は一樣・一定ではない。

しかしここで報告したデータは限られた機会と場所での観測結果にしか過ぎず、全く断片的、事例的な観測データの集積の範疇を出ていない。反応性温室効果気体としての個々の物質の全球的な役割を解明するためには、少なくとも、1海洋あるいは1大陸スケール以上の広がりカバーする観測が行なわれる必要がある。また、これらの物質は反応を介して他の大気微量成分に影響されながら存在していることから、同時に多成分の観測がなされるならば、その変動原因の解明に大いに役立つことを観測を通して我々は強く感じた。反応性温室効果気体の動態解明のためには、広域的・総合的な観測計画が必要である。

7. 本研究により得られた成果

軽炭化水素(C1-C5)については北西太平洋上における濃度レベルとその空間分布、日本近傍のバックグラウンド域での季節変動が、窒素酸化物では日本周辺域での濃度レベルと分布、流入経路別の汚染状況が、イソプレンについては発生源である亜熱帯・温帯の広葉樹林内における濃度とその変動と発生量評価の改善法が、ジメチルサルファイドについては太平洋上大気中の緯度分布と発生源としての土壌の重要性が、明らかになった。しかし、これらは断片的、事例的な観測結果の域を出ていない。

[国際共同研究等の状況]

IGAC-APAREのActivityの1つとして実施されたPEM-West航空機観測キャンペーンに炭化水素観測の分担者として参加し測定した。同じくIGAC-APAREのActivityとして実施されたPEACAMPOT観測キャンペーンに参加して、炭化水素、窒素参加物の測定を行った。

[研究発表の状況]

- (1) 酒巻史郎、1990:東京-沖縄航路上及び沖縄八重山群島での軽炭化水素の測定、第31回大気汚染学会講演要旨集、p.361.
- (2) 酒巻史郎、鷲田伸明、1990:小笠原諸島の大气中の軽質炭化水素の分析(2)、日本化学会第59春季年回講演予講集、
- (3) 横内陽子、向井人史、野尻幸宏、1991:太平洋大気中DMS濃度の経度分布測定、1991年度日本地球化学会年会講演要旨集、
- (4) 横内陽子、向井人史、1991:海洋起源大気中有機物質(DMS、7-プロモカーボン)の測定、環境化学会991年会講演要旨集、
- (5) 酒巻史郎、1991:沖縄八重山群島での軽炭化水素の動態調査、第32回大気汚染学会講演要旨集、p.523
- (6) 酒巻史郎、清水明、1991:しらせ航路上での軽炭化水素の分布測定(第31次隊の結果)、第14回極域気水圏シンポジウム要旨集、
- (7) 酒巻史郎、1991:船及び飛行機を用いた西太平洋地域での軽炭化水素の分布測定(1989)、第1回IGACシンポジウム報告集、p.14-15.
- (8) 坂東 博、村野健太郎、畠山史郎、秋元 肇、大和政彦、1992:日本周辺海洋上の大気中窒素酸化物濃度-1991年PEACAMPOT航空機観測の結果-、第3回IGBP/IGACシンポジウム講演集、p/156-159.

- (9) 坂東 博、大和政彦、村野健太郎、畠山史郎、秋元 肇、1992:PEACAMPOT航空機観測による日本周辺のオゾン、窒素酸化物の分布観測結果、第33回大気汚染学会講演要旨集、p.289. 第3回IGBP/IGACシンポジウム講演集、p.156-159.
- (10) H.Bandow 1992:Chemistry of Nitrous Oxide in the Atmosphere, 5th Intern'l. Workshop on Nitrous Oxide emission, Proc. pp.13-16.
- (11) H.Bandow, S.Hatakeyama, K.Murano, M.Yamato, H.Akimoto,1993:Nitrogen Oxides Measured in the '91 PEACAMPOT Aircraft Observation, Intern'l.Conf.Regional Environ.& Climate Changes in East Asia. Proc. p.136.
- (12) Y.Yokouchi, H.Bandow, H.Akimoto, 1993:Development of Automated GC/MS Analysis for Natural Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, J.Chromatogr., in press.