

## B-3 地球温暖化に係わる対流圏大気化学の研究

### (3) 対流圏におけるオゾン増加原因の解明に関する研究

研究代表者 国立環境研究所 井上 元

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	向井人史、町田敏暢
大気圏環境部		井上元
	大気動態研究室	遠嶋康徳、高橋善幸
化学環境研究部	計測技術研究室	横内陽子
(委託先)	東京大学	秋元肇
	千葉大学	竹内延夫

平成5-7年度合計予算額 55,979千円

(平成7年度予算額 16,423千円)

[要旨] 60年代の終わりまでは、対流圏オゾンの起源は成層圏オゾンが降下したものであると考えられてきた。その主な理由はバックグラウンドでの対流圏オゾン濃度の年変動が、対流圏のオゾンの年変動パターンに2~3ヶ月遅れており、これは成層圏オゾンの影響が対流圏に及ぶのに要する時間であると考えられたからである。現在では少なからぬ対流圏オゾンが対流圏における光化学反応により生成していると認識されている。汚染された都市域では夏の光化学反応によりオゾン濃度が100ppbにも達することは良く知られている。これは酸化窒素が均一触媒として働き、炭化水素を酸化する際にオゾンを生成するためである。人為的な活動のスケールは過去50年間に極めて大規模になり、大気汚染のスケールも大陸規模に拡大した。このためバックグラウンドでのオゾン濃度にもその影響が強くなるようになったと考えられている。しかしながら、今でもなお、対流圏オゾンの主たる起源は成層圏オゾンであると考えられており、このプロセスの理解と定量的な評価が重要な研究課題である。夏期のオゾン降下の頻度・規模が小さいと考えられる時期の航空機観測を行った結果を述べる。

対流圏オゾンの主たる消滅過程は地上にある。そのため、オゾンの高度分布が一般に5kmよりも高高度は一定であるのに対し、混合層の内部ではオゾン濃度が半分程度に低くなっている場合が一般的となる。もし、光化学起源のオゾン生成が無いとすれば、この濃度勾配や渦拡散係数の測定からオゾンの地表へのフラックス、あるいは地表面での消滅速度が見積もられる。しかし、地表面の種類や状態で消滅速度が大きく異なり整理がつかないのが現状である。また、一般的に海洋性大気中のオゾン濃度は陸域よりも低く、その主要な原因は人間活動による光化学オゾンの発生が陸域で大きいためと考えられているが、逆に、海洋では海洋由来のハロゲン原子によりオゾンが破壊されているためとも考えられる。海洋上大気中のハロカーボンの測定結果を報告する。

対流圏オゾンのソースの内、人為起源のものがどの程度であるかを明らかにすることは、温室効果気体としてのオゾンが、将来の人間活動の活発化により窒素酸化物や炭化水素の排出の増加により、どの程度増加するかを予想する上で重要である。とりわけ東アジアでは日本や韓国が既に先進国として大量の窒素酸化物を放出しており、中国・東南アジアの急速な経済発展により更に排出が大規模になることが懸念されている。そのため、東アジア・西太平洋のオゾン濃度の変動データを解析し、光化学起源のオゾンの増加傾向があるかどうかを調べることは重要である。わが国の観測結果からトレンド解析を行った結果を報告する。

[キーワード] 対流圏オゾン、OHラジカル、臭素化合物、温室効果気体

## 1. 序

成層圏と対流圏の大気交換は両圏での化学的組成をきめる重要なプロセスである。即ち、このプロセスは成層圏から対流圏にオゾンを送るだけでなく、オゾン層を破壊するHO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> や Cl<sub>x</sub>を光化学的に発生させる人為的あるいは自然起源の前駆体物質を、地表面から成層圏に輸送する。中緯度では上層での前線の発達中に圏界面の巻き込みが起ることは、成層圏大気のトレーサーとして等エントロピーポテンシャル渦度を使ったReed<sup>1)</sup>の仕事によって明らかになった。気象予報モデルの数値解からポテンシャル渦度を計算することが可能になったが、これと化学的な組成の相関を求めることが、フラックスを計算するために必要である。現在の所このようなデータは航空機や気球を使用した少数の高度のケーススタディしかなく、それも3~4月のデータが殆どである。

## 2. 成層圏から対流圏へのオゾンの降下

### 2-1. 観測の目的

この航空機観測の主たる目的はメタン、二酸化炭素、オゾンなど温室効果気体とこれに関連する大気微量成分やエアロゾルの立体分布をシベリアで観測することである。各地での高度分布測定や広域の水平分布の測定などと、実気流のデータを使ったシミュレーションと比較して、シベリアで地域規模での発生や吸収強度を見積もろうとするものである。これらの点を明らかにするための化学的な測定は、国立環境研、東京大学、東北大学が担当し、主要な項目を機上で測定すると共に、フラスコサンプリングを行い亜酸化窒素や二酸化炭素中の炭素、酸素の安定同位体の測定を行った。

### 2-2. 観測結果

#### 2-2-1. 航空機と飛行データ

使用した飛行機はイリュージン-18「サイクロン」で、四発のターボプロップエンジンを搭載した100人乗りの旅客機を観測用に改造したものである。この航空機は地上高度100mから10,000mで飛行可能であるが、重量物搭載のための床補強などの改造のため、実際の飛行高度は7,500mである。巡航速度は400km/hである。

機の前部にブームが取り付けられており、ここに気象および航行に関するセンサー（スタグネーション温度、スタグネーション気圧、動圧、風速センサーなど）が取り付けられている。

#### 2-2-2. 気象観測センサー

湿度は機外にとりつけたライマンアルファ光吸収水蒸気計と大気を採取して測定する露点計（CAOが開発したもので測定した。日本側は、ライマンアルファ光吸収水蒸気計(A.I.R.,Inc. model AIR-LA-1)および水蒸気の吸着による熱伝導変化を検出する半導体湿度計(Toyodensi Co., model IH-3602-C)を同じく機外に設置し、相互比較を行った。露点計は応答が遅いが水蒸気の絶対圧を決める上で正確である。しかし、露点は-40度までしか測定出来ない。ライマンアルファ光の吸収量から水蒸気量を測定する方式は応答速度が速く広い湿度範囲で測定可能である。

#### 2-2-3. 化学計測

オゾンとNO<sub>x</sub>については飛行機の前コンパートメントでそれぞれ独立に採気した。他の安定な大気微量成分については、主コンパートメントの共通の採気口から採取したのち、-40℃で冷却・除湿した後、ダイヤフラムポンプで圧縮し各テーブルに供給した。各テーブルでその大部分を捨て、一部を分析に使用した。

オゾン測定用の大気は機の前方に取り付けられた銅製の採取管の内部に1/4"o.d.のテフロン管を2本挿入し採取及び排出管とした。採取口から測定器までの長さは2.2mである。測定した後の空気を機内に排出する方式では、機内が0.8気圧以上に与圧してあるため、高高度の観測では大気の流量が減少し測定の障害になる。このため、測定後の空気の排出は機外とした。排出ガスが吸入ガスに混入しないように排出口は吸入口より10cm短くした。オゾン計は254nmの水銀ランプを光源とした紫外光吸収タイプで(Thermo Electron Co. model 49) 応答速度が早くなるように二つの吸収測定

セルをもちたせてある。

一酸化炭素は還元ガス分析器 (Trace analytical co. model RGA-3) で測定した。これはガスクロの検出器として200℃に加熱したHgOが一酸化炭素など還元性ガスにより還元されHgガスを生成することを利用して、これを254nmの水銀共鳴線の吸収で測定するものである。

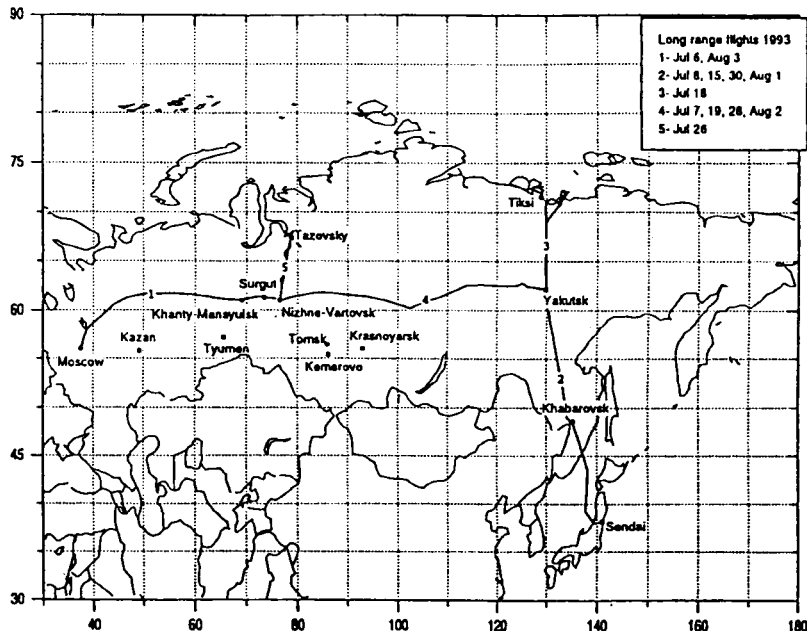


図1. 1993年7月6～30日の飛行ルート。実線は高度6000・7000mで対流圏中部の大気微量成分濃度測定を行った飛行ルートを示す。

メタンは通常のFID付きガスクロでの分析と、酸化触媒でメタン以外の炭化水素を燃焼したのち、直接FIDに導入し炭化水素全量を連続的に測定する方法を併用した。触媒で酸化する際、非メタン炭化水素を完全に燃焼させる条件では、メタンも一部酸化されるので、連続測定の測定値はメタンの標準ガスにより補正した。

二酸化炭素は通常の非分散赤外吸収法による測定器を用いた。

## 2-4. 成層圏オゾン降下の直接観測

### 2-4-1. 観測結果

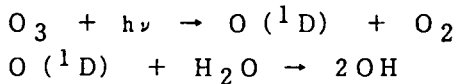
標準時0:50 (現地夏時間10:50) にヤクーツクを出発し2:30 (現地夏時間12:30) にチクシに着くまでのオゾン濃度は50から100ppbで平均値は75ppbであった。飛行ルートは東経130°を直線的に高度6,800mで飛行した (図1)。チクシ市東部海岸沿いで高度100mの低空飛行を約2時間行い、その飛行中に25ppbという日中の代表的地表面オゾン濃度を観測した。標準時5:00 (現地夏時間15:00) にチクシを飛び立ち、往路と同様に東経130°沿いに6,900mの一定高度で飛行した。この飛行時のオゾン濃度(c)を、湿度(a)、気温(b)、二酸化炭素濃度(d)、メタン濃度(e)、水素濃度(f)、一酸化炭素濃度(g)と共に図2に示した。横軸は緯度で表示されており、右端70°がチクシ、左端63°がヤクーツクで、時間的には右から左に推移している。70°から68°20'まではオゾン濃度は75から80ppbでほぼ一定であるが、68°30'から急激に上昇し67°で200ppbを越えるピークを示した。同時に湿度はそれまで相対湿度が30%であったのが急激に減少し10%となり、気温は-27℃であったのが-19℃に急上昇した。これを絶対湿度に換算すると23%の減少となり、相対湿度の変化は単に気温が上昇しただけではなく、気塊が異なっていることを示唆する。大気微量成分の内、二酸化炭素は大きな変化を示さないが、その前後に比べ3ppm高くなっている。これに対し、メタンはオゾンのピークの形をほぼ正負反転させた形で0.08ppmほど小さくなっており、一酸化炭素は77ppbから40ppbまで大きく下がって

る。水素はオゾンのピークに対して少し遅れて盛り上がっているが、ピークの形が異なりその変化率も少ない。風速はオゾンピークの前は31m/sでピーク後は35m/sに上昇しているが、大きな変化とは言えない。風向は210°（南西）ではほぼ一定である。風向・風速共に午前9時のヤクーツク-チクシ間の飛行時と殆ど変わっていない。

気温と湿度の変化はオゾンの立ち上がり、メタンと一酸化炭素の立ち下がり、かつその形も類似している。しかしながら、気温や湿度がその後ヤクーツクに近づいて航空機が降下し始める63° 30'まで一定であるのに対し、オゾン、メタン、一酸化炭素は66° 30'には以前の状態に回復している。

#### 2-4-2. 観測結果の定性的な検討

従来報告されている航空機観測によるオゾンフォールディングの報告例 (ref.4, 5) では、オゾンの濃度と水蒸気や一酸化炭素の負の相関、エアロゾルやベリリウムと正の相関が報告されている。メタンについては従来観測の報告例がない。メタン濃度の高度分布は多くの観測で求められており、高度13km程度までは対流圏と等しい濃度で、20km付近で急激に減少する。これは20km付近でO(1D)の濃度が急速に増加していくためである。これに対してCOは、低い高度から減少を始めることが分かっており、一般的には対流圏に侵入する成層圏オゾンは、下部成層圏のものであるから、COとの相関は良いがCH<sub>4</sub>の変化は少ないとみられ、観測されなかったためであろう。しかしながら、以下の考察からメタンも下部成層圏から侵入した大気中では検出できる大きさで減少している。下部成層圏ではオゾン濃度が高く水蒸気もそれほど低くなく紫外線がつよいため、次の反応でOHラジカルが生成しその濃度が高くなっている。



OHラジカルとの反応で一酸化炭素が消費され、その濃度が低くなっていることは良く知られている。これと同一の理由で、メタンも消費される。OHラジカルの反応速度常数は、-23℃でメタンに対しては $2.6 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 / \text{molec} / \text{sec}$ であり、一酸化炭素は $2.4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 / \text{molec} / \text{sec}$ である。メタンと一酸化炭素の濃度をそれぞれ1.78ppm、77ppb (図3-e、f)

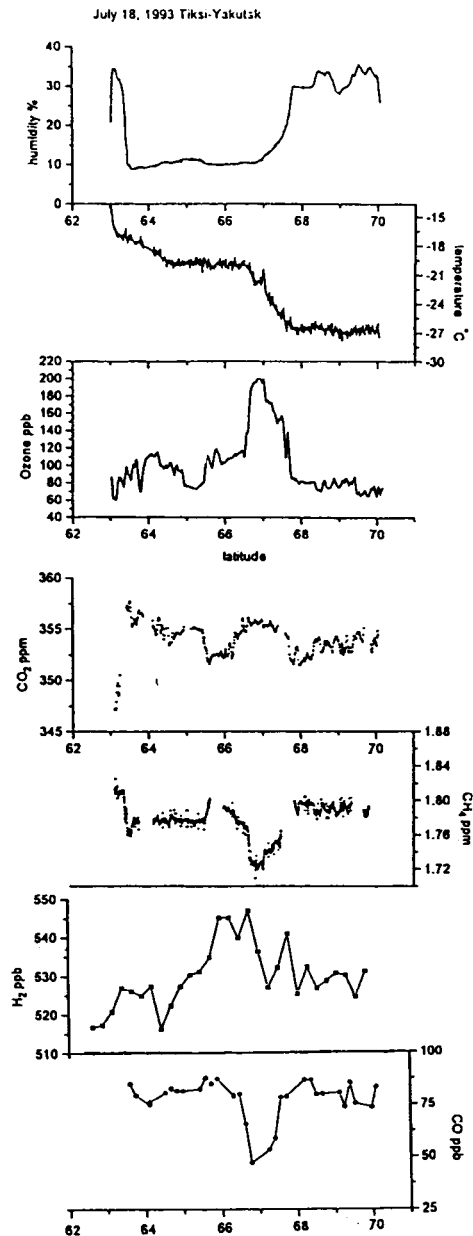


図2. 1998年7月18日、チクシからヤクーツクに向かう際に観測された大気微量成分の濃度分布を緯度に対して表示した。上から順にa) 相対湿度、b) 気温、c) オゾン、d) 二酸化炭素、e) メタン、f) 水素、g) 一酸化炭素。

とすると、OHは1対4の割合でそれぞれメタン、一酸化炭素と反応する。一酸化炭素の濃度が40ppbまで下がるとその割合は1対2となる。メタンがOHと反応したあと一連の酸化反応が起こり、メタン1分子当たり一分子の一酸化炭素が生成する。したがって、メタンと一酸化炭素の減少の割合はほぼ等しい。この単純な評価はO(1D)とメタンや一酸化炭素の反応などを無視したものであり、また、これらの大気微量成分や気温の高度分布などを考慮しなければ正確な評価が出来ないことは言うまでもない。しかしながら、一酸化炭素とメタンとが、この濃度領域ではほぼ等しい割合でOHラジカルと反応して減少しており、メタン濃度が60-80ppb減少することは不自然ではない。これは後述するモデル計算でも確かめられた。

水素のOHラジカルとの反応速度は $1.8 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{molec}/\text{sec}$ であり、メタンの場合と同様な計算で、OHの反応速度は一酸化炭素に比べ1/19、メタンに比べ1/5となり、OHの4%が水素と反応するに過ぎない。一酸化炭素と同様に、メタンがOHラジカルと反応した際、ホルムアルデヒドを経て水素を生成する。ただし、この場合はホルムアルデヒドの光分解のメカニズムにより水素が必ずしも生成しないので、メタン1分子当たり0.3分子程度しか生成しないが、水素がOHと反応して除去される量と同程度の水素が生成する。従って、下部成層圏では水素は減少しておらず、観測されたように(図2-f)オゾン濃度との相関は無いのが自然である。

一般には下部成層圏の気温が低い対流圏にくらべ水蒸気濃度は著しく低いので、水蒸気は成層圏からの大気の侵入の良い指標である。しかしながら、今回の観測ではオゾンの増加に対応した水蒸気の低下は観測されず、この湿度は下がったままである。これは次のように説明できる。典型的な値としてオゾンの濃度が例えば1,300ppbで水蒸気が5ppmである成層圏オゾンが侵入したとして、元の対流圏大気のオゾン濃度が80ppb、水蒸気が225ppm(-23℃で相対湿度30%)とすると、成層圏大気がXの割合で混合しオゾンが190ppbになったとすると、

$$1,300 \times X + 80 \times (1-X) = 190 \quad X = 0.09$$

となり、約10%の成層圏大気が成層圏大気に混ざったことになる。その結果、水蒸気は  $5 \times 0.09 + 225 \times (1-0.09) = 205$  となり、絶対湿度が9%減少する。観測では低気圧側から高気圧側に移る際、対流圏の大気の素性の違いにより湿度は23%も変化しており、成層圏大気の侵入による変化(9%減少)はこの変化に比べ無視できるほど小さい。従って、飛行機が低気圧側から高気圧側に向けて、等圧線の密度の高い部分を斜めに横切り、ここに存在するジェットストリームによるオゾン巻き込みを観測した場合には、観測される水蒸気の変化は気団の水蒸気の差であり、侵入した成層圏大気の量を示す良い指標にはならない。

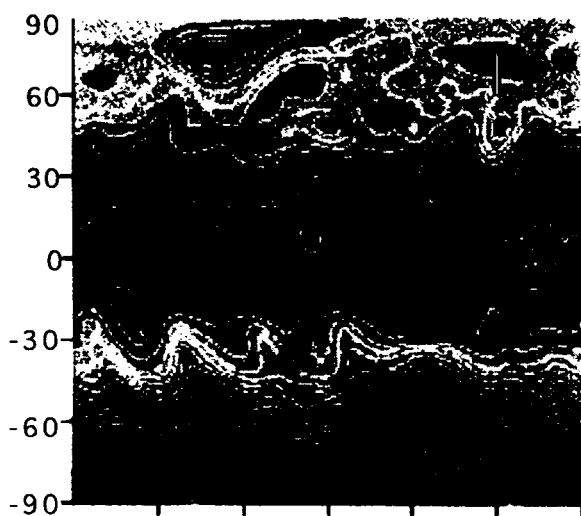


図3. 400mbの気圧高度

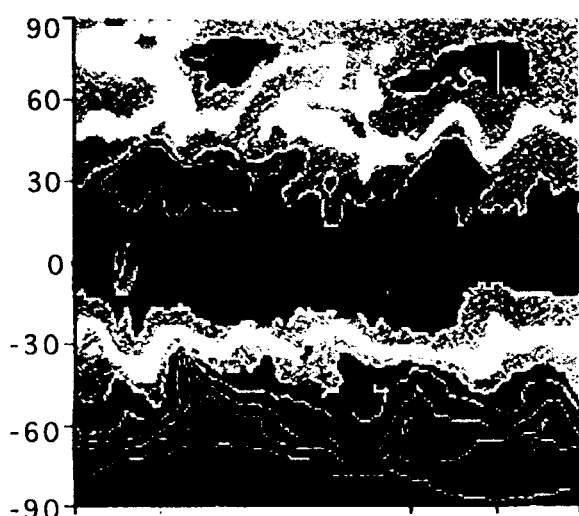


図4の400mbの等圧面での気温

### 2-4-3.モデルによる計算結果

北半球の7月はジェットストリームは弱く北に片寄っているが、依然として対流圏オゾンの濃度を決める大きな要因の一つである。ここではECMWFのデータベースを使用したモデル計算の結果を述べる。ECMWFのデータベースは高層気象データなど気象観測データを大気大循環モデルで補間して得られたもので、観測とモデルのメッシュが粗いため今回観測した100kmスケールのデータと直接比較することは出来ないが、定性的な議論には十分役立つと考えられる。

図3に400mbの気圧高度を示した。7月18日の飛行は東経130°に沿って、70°Nから60°Nまで7000mの高度で飛んでいる。従って、低気圧を後方左（北西）、低気圧を前方右（南東）に見ながら飛んでいることになる。図4の400mbの等圧面での気温を見ると、低気圧の低温から高気圧の高温に向かって飛行している。気温の変化は比較的急であるが、観測結果（図2-b）に見られるような急激な変化ではない。これはECMWFのデータベースがなまされたものであることから当然の事である。

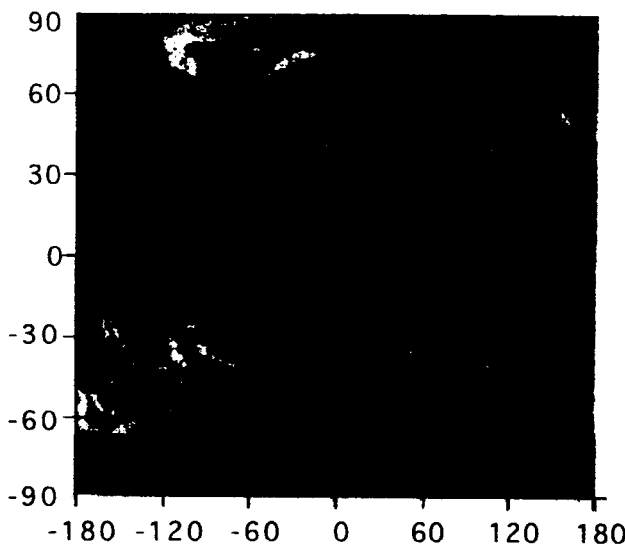


図5. 400mb等圧面上の風速 (m/s)

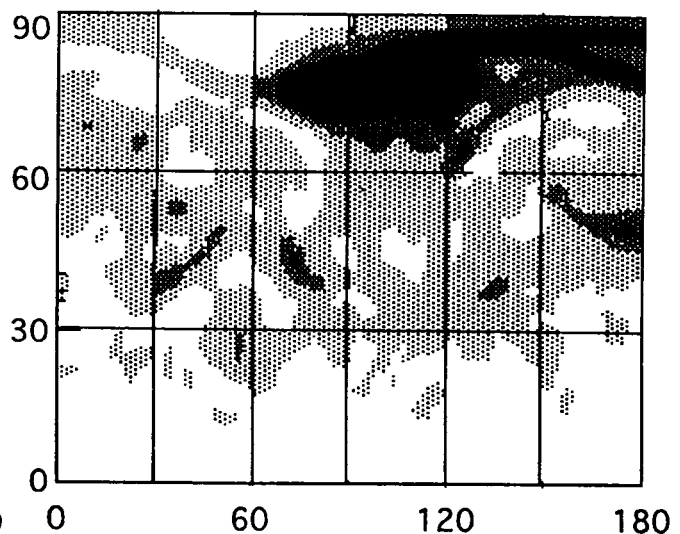


図6. 400mb等圧面上のポテンシャル渦度 ( $\times 10^{(-5)} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ deg g}^{-1}$ )。縦軸は北緯 ( $^{\circ} \text{ N}$ )、横軸は東経 ( $^{\circ} \text{ E}$ )

同じく400mbの面での風速を図5に示す。南半球は冬であり、30°Sから60°Sにかけて強いジェットストリームが蛇行している。北半球では夏のためジェットストリームは弱まってはいるが、130°Eでは45°Nに南西から北東に向けて強い風が吹いている。これは飛行ルートには直接届いておらず、実際に観測された風速も35m/sでしかない。後述するようにバックトラジェクトリー計算の結果によれば成層圏から降下したのはほぼ24時間前に、56°N、105°Eの地点であることから、このジェットストリームの左側で巻き込みが起り北東に輸送されたものであることが推定される。

ポテンシャル渦度はReedによって1955年に成層圏空気のトレーサーとして導入された概念であり、次の式で表される。

$$P = \alpha \nabla \theta \cdot (\nabla \times V + 2\Omega)$$

$\alpha$ は特性体積、 $\theta$ はポテンシャル温度、 $V$ は線速度、 $\Omega$ は角速度である。この量は成層圏では対流圏に比べ1から2桁大きい。この量は希釈されない限り保存されるので、対流圏内部で大きなポテンシャル渦度を持つ気塊は、成層圏から降下したものであることが判別できる。NASAの航空機観測においては高度を変化させた繰り返しの飛行により、大気の断面測定を行い、ポテンシャル渦度を計算した結果とオゾン濃度の相関は極めて良い。しかしながら一般的にはポテンシャル渦度の測定は容易ではない。ECMWFのデータからポテンシャルポルティシティを計算した結果を図6に示す。北緯70°より北に、東経70°から東にかけて大きな領域でポテンシャル渦度が大きくなっているが、これは低気圧が大規模に長期に成層圏大気を下層に送り込んだ結果である。これに対して125°E、65°Nや75°E、

15° Nのスポット状の部分は、いわゆるオゾンホールディングの起こった場所である。

図7、8、9に、それぞれオゾン、メタン、一酸化炭素の700mbにおける濃度分布をモデル計算によって得たものを示す。この計算では、NCARのコミュニティーモデルであるGCMのサブモデルとして組み込まれた発生源のデータセットを用い、また、化学反応モデルのサブルーチンを使用して、ECMWFの気流データセットに乗せて計算させた結果である。図7に示されるようにバイカル湖付近から北東に向け周辺より130ppbほど高い高濃度オゾンの帯があり、その位置は図6のポテンシャル渦度の大きい所に対応する。また、風速の図5のジェットストリームの強い帯の直ぐ左側に対応する。さらに、図9の一酸化炭素濃度は図7の高オゾン帯と完全に一致して周辺より20ppb低くなっている。メタンもほぼ同様に0.01から0.02ppm低下している（図8）。モデル計算の分解能は悪いので観測された100km規模の減少については正確な議論は出来ないが、定性的には十分説明されている。

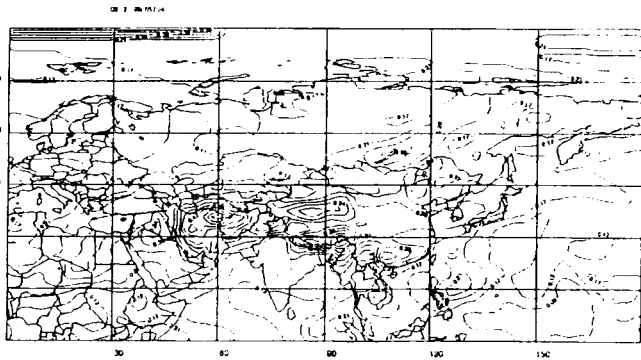


図7. モデルで計算した図5と同時刻の400mb等圧面上のオゾン濃度。単位はppm。縦軸は北緯（° N）、横軸は東経（° E）。

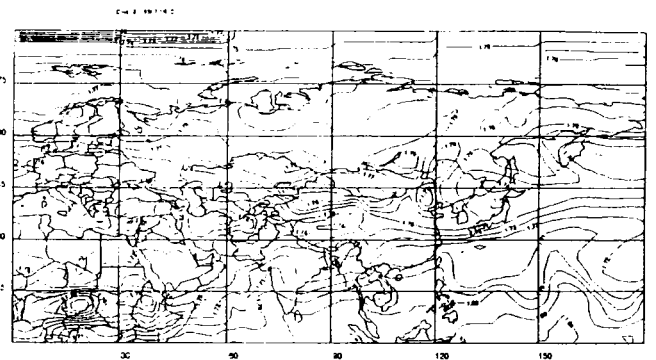


図8. モデルで計算した図5と同時刻の400mb等圧面上のメタン濃度。単位はppm。軸は図5と同じ。

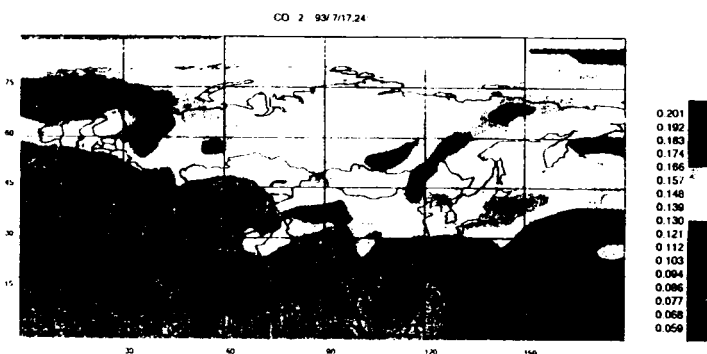


図9. モデルで計算した図6と同時刻の400mb等圧面上の一酸化炭素濃度。単位はppm。軸は図9と同じ。

July 18, 1993

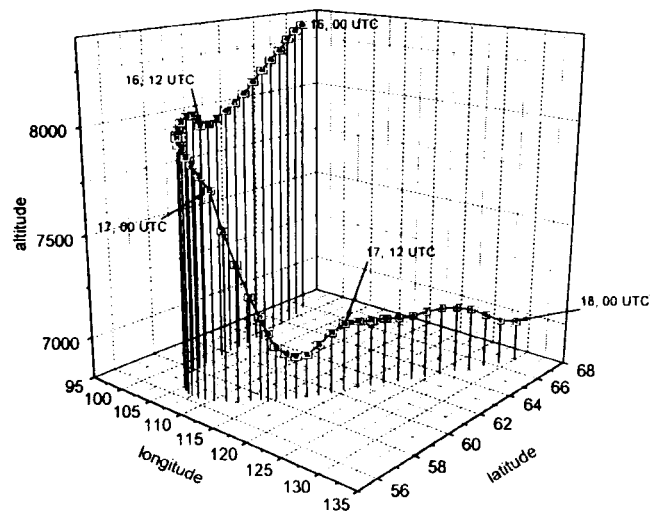


図10. 1993年7月18日GMT正時(現地時間午前10時)、高度7000mを起点とするECMWFデータベースによるバックトラジェクトリー。

#### 2-4-4. バックトラジェクトリー計算

高濃度オゾンの観測された日時、場所として7月18日UTC0:00、東経130°、北緯67°を起点としてバックトラジェクトリーを計算した結果を図10に示す。既にポテンシャル渦度（図6）、オゾン、一酸化炭素、メタンの濃度計算（図7-9）で予想されたとおり、成層圏から対流圏への降下はバイカル湖上空で起きていることが分かる。即ち、

2日前の16日0:00から16日20:00にかけては8,500mから8,000mまで南下した後、17日5:00にかけて北東に向け1,000mほど急降下したことがわかる。その後、7,000mの高度で北東に1,000km余り移動している。

### 3. 海洋起源ハロゲン化合物の測定

海洋上大気中では陸域に比べて低濃度のオゾンが観測されているが、その一因として海洋由来のハロゲン原子によるオゾン破壊が考えられる。海洋生物から放出される種々のガス状有機ハロゲン化合物（以下、ハロカーボン）の内、ヨウ化メチルやプロモホルムのように近紫外や可視部に吸収のあるものは光分解によってヨウ素や臭素原子を放出することが知られており、また、海塩粒子上の不均一反応によって臭素原子や塩素原子が放出されることも実験的に明らかとなっている<sup>1)</sup>。実際に、春の北極域ではこの臭素原子との反応によると見られるオゾン濃度減少がしばしば観測されている<sup>2, 3)</sup>。また、ヨウ化メチル、プロモホルム以外にもクロロプロモメタン類やジアイオドメタン、クロロアイオドメタンなどが海洋起源ハロカーボンとして大気中で検出されている<sup>4-6)</sup>。

このような海洋起源ハロゲン化合物が対流圏オゾンに及ぼしている影響を評価するためには、発生源や濃度の分布、反応速度等に関するデータが必要であるが、これまでに十分なデータは得られていない。

本研究では西太平洋および東アジアーベンガル湾海域において大気中ハロカーボンとガス状の無機臭素、塩素および海水中ハロカーボン濃度の測定を行って、これまでに報告例のないヨウ化エチルを含む海洋生物起源ハロカーボン類の濃度変動パターンおよび海洋上における光化学的な臭素原子生成を裏付ける無機臭素濃度の日変化データを得た。

#### 3-1. 観測

##### 3-1-1 調査海域

大気観測は以下の4つの航海を利用して行った。西太平洋(1) (21° 38' S 164° 52' E ~ 35° 17' N 139° 45' E; 1991年1月31日・2月20日、科学技術庁北フィジー海盆の海底調査の一部)、西太平洋(2) (30° 09' N 136° 58' E ~ 38° 13' S 153° 58' E; 1991年11月26日・12月6日)、東アジアーベンガル湾航海(3) (東シナ海ー南シナ海ーベンガル湾、1994年1月24日・3月9日、東京水産大学神鷹丸第28次航海)、東アジアーベンガル湾航海(4) (1995年1月24日・3月24日、東京水産大学神鷹丸第31次航海)。この内、東アジアーベンガル湾航海(4)では海水中ハロカーボンの測定も行った。

(1)~(3)の航海における航跡を図11に示す。東アジアーベンガル湾航海(4)はその前年度の(3)の航海と同様のコースを往復したが、復路の南シナ海ではより北側を航行した。

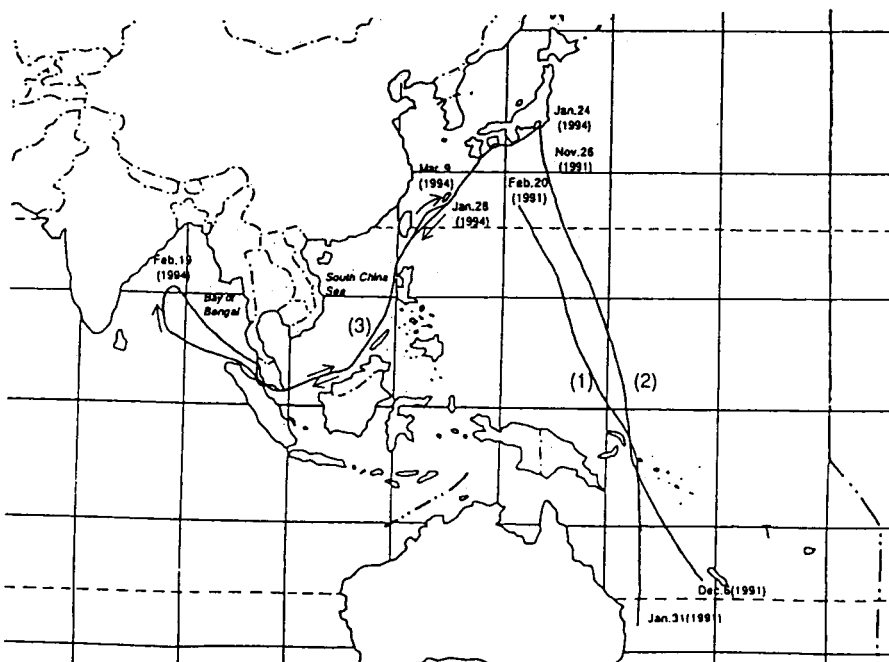


図11. 調査海域



### 3-1-2 海洋大気中ハロゲン化合物の測定

海洋大気中ハロカーボン類測定のための大気サンプルはテナックスTA (0.6 g) を充填した吸着トラップ (ステンレス管、外径1/4、長さ20 cm) に一定量の大気 (1~2 l) を通気して捕集した。サンプリングは船上において風上側で1日2回、日中と夜間に行った。そして、西太平洋(1)、(2)、東アジア近海-ベンガル湾(3)、(4)の航海中にそれぞれ23、24、73、70のサンプルを得た。

サンプルを捕集したトラップは実験室に持ち帰った後、GC/MS (HP5890/HP5971) により分析を行った (7, 8)。吸着トラップ内の有機化合物を窒素流下で加熱脱着し、これを0℃に保持した小トラップに再濃縮した後、その加熱脱着物をGCカラムに導入して分離し、MSにより検出した。カラムにはポラプロットQ (内径0.32 mm、長さ10 m) を用いて、初期温度55℃、昇温速度12℃/分、最終温度200℃の条件で分析を行った。MSは選択イオン検出法 (SIM) のモードで使用した。測定対象化合物とモニターしたイオンは以下の通り: プロモホルム (CHBr<sub>3</sub>, m/z 173)、ジブロモメタン (CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, m/z 174)、ヨウ化メチル (CH<sub>3</sub>I, m/z 142)、ヨウ化エチル (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I, m/z 156)、クロロアイオドメタン (CH<sub>2</sub>ClI, m/z 176)、ジアイオドメタン (CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, m/z 268)、トリクロロエチレン (C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>, m/z 130)、テトラクロロエチレン (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, m/z 166)。始めの6化合物は藻類等によって生産される自然起源の含臭素・含ヨウ素化合物であり、最後の2種は溶媒として広く使われている人為起源の塩素化合物である。なお、いくつかの化合物は特定の航海のみで観測対象とした。

### 3-1-3 海洋大気中無機ハロゲンの測定

ガス状塩素、臭素はローボリュームサンプラーを用いてテフロンフィルターの後ろに置いたアルカリろ紙上に捕集し、その水抽出物をイオンクロマトグラフによって分析した。なお、サンプリングは昼夜に分けて、西太平洋航海(1)では6時間毎、西太平洋航海(2)では12時間毎に行った。

### 3-1-4 海水中ハロカーボンの測定

海水中ハロカーボンの測定は東アジア近海-ベンガル湾航海(4)において実施した。ニスケン採水器を用いて24地点で表層水の採水を行い、ハロカーボン測定用試料として褐色ガラス製バイアル瓶(40 ml)に分取した。保存中の生物活動を抑制するため、塩化第二水銀溶液を添加し、ヘッドスペースのないように密栓して分析まで冷暗所に保管した。

試料水中揮発性ハロカーボンをバージ&トラップ (Tekmar 3000 J) / GC (HP5890) / MS (Automass 50) により分析した。

トラップ管にはTenax TA (60/80) 100 mgとTenax GR (60/80) 90 mgを充填したものを用い、分析用カラムに

表1. 西太平洋および東アジア近海域における大気中有機ハロゲン化合物の測定結果

化合物	調査海域	平均 (pptv)	最大 (pptv)	最小 (pptv)
CHBr <sub>3</sub>	西太平洋 (I)	0.93	2.9	0.28
	西太平洋 (II)	0.65	2.07	0.19
	東アジア近海-ベンガル湾航海 (III)	1.2	7.1	<0.1
	東アジア近海-ベンガル湾航海 (IV)	1.3	9.8	0.3
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	西太平洋 (I)	0.87	1.36	0.47
	東アジア近海-ベンガル湾航海 (III)	0.77	1.42	0.38
	東アジア近海-ベンガル湾航海 (IV)	1.1	2.3	0.45
CH <sub>3</sub> I	西太平洋 (II)	1.14	5.1	0.18
	東アジア近海-ベンガル湾航海 (III)	0.63	2.0	0.24
	東アジア近海-ベンガル湾航海 (IV)	0.56	1.2	0.21
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> I	東アジア近海-ベンガル湾航海 (III)	0.09	0.31	<0.03
	東アジア近海-ベンガル湾航海 (IV)	0.08	0.22	<0.03
C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	西太平洋 (I)	6.6	40.0	0.68
	東アジア近海-ベンガル湾航海 (III)	9.5	70.0	1.77
	東アジア近海-ベンガル湾航海 (IV)	7.4	120.5	1.2
C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	東アジア近海-ベンガル湾航海 (III)	14.7	261	<0.1
	東アジア近海-ベンガル湾航海 (IV)	7.7	191	0.19

はキャピラリーカラム Aquatic (内径0.25 mm、長さ60 m、膜厚1.0 μm) を使用した。5 mlの試料水をバージ管に移し、高純度ヘリウムによりバージされる成分をトラップ管に捕集し、その加熱脱着成分を先端部分が液体窒素によって冷却されているキャピラリーカラムに一旦再濃縮した (クライオフォーカス)。次に、この冷却部分を

急速加熱して、捕集成分を分析用カラムへ導入してGC/MS分析を行った。MSはSIMモードでプロモホルム( $\text{CHBr}_3$ ,  $m/z$  173)、ジプロモメタン( $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $m/z$  174)、ヨウ化メチル( $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $m/z$  142)、ヨウ化エチル( $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ,  $m/z$  156)、クロロアイオドメタン( $\text{CH}_2\text{ClI}$ ,  $m/z$  176)、ジアイオドメタン( $\text{CH}_2\text{I}_2$ ,  $m/z$  268)、トリクロロエチレン( $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ,  $m/z$  130)、テトラクロロエチレン( $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ,  $m/z$  166)を含む22化合物の測定を行った。検出限界は大部分の化合物について1~6 ng/l ( $s/n=3$ )であった。

### 3-2. 結果と考察

#### 3-2-1 海洋大気中ハロゲン化合物の測定

測定された海洋大気中ハロカーボンについて各航海毎の平均値、最大値、最小値を表1にまとめた。また、西太平洋、東アジア近海-ベンガル湾航海(3)の測定結果をそれぞれ緯度分布、経度分布の形で図12-14、図15-17に示す。

##### a) 有機臭素化合物

西太平洋上の大気中 $\text{CHBr}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{Br}_2$ 濃度はそれぞれ0.19-2.0 pptv、0.47-1.36 pptvであった(表1)。これらの観測濃度は北大西洋や北極域で報告されている濃度と概ね一致している。西太平洋航海(1)で観測された $\text{CHBr}_3$ と $\text{CH}_2\text{Br}_2$ の濃度変動は互によく似ているが、オーストラリア東側の南緯20-22度付近では $\text{CHBr}_3$ が顕著な増加を示した(図12)。

二度の東アジア近海-ベンガル湾航海(3)、(4)では、1.0 pptv近い高濃度の $\text{CHBr}_3$ がシンガポール港で観測された(図15)。3.2節で述べるようにシンガポールでは海水中クロロフィル濃度やプロモホルム濃度も高くなっている。また、 $\text{CHBr}_3$ と $\text{CH}_2\text{Br}_2$ の経度分布は往路と復路でよく似ており、有機臭素化合物の放出が発生源となる藻類の分布に強く依存しているものと考えられた。

東シナ海から南シナ海にかけての往復の航路がほぼ一致している(3)の航海では、 $\text{CHBr}_3$ と $\text{CH}_2\text{Br}_2$ 濃度のいずれもボルネオ島の北側で高く、ベンガル湾では低い値を示し、港で観測された一部データを除くと両者の相関係数は0.6であった。 $\text{CH}_2\text{Br}_2$ に比べて $\text{CHBr}_3$ の方が大きな変動を示した理由として、 $\text{CHBr}_3$ の方が高い光分解性をもつことが考えられる。

##### b) 有機ヨウ素化合物

ヨウ化メチルは西太平洋航海(2)と二度の東アジア近海-ベンガル湾航海中に測定された。東アジア近海-ベンガル湾では、 $\text{CH}_3\text{I}$ 以外に $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 、 $\text{CH}_2\text{ClI}$ 、 $\text{CH}_2\text{I}_2$ も測定対象としたが、後の2化合物については検出されず、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ のみが大気中の新たな有機ヨウ素化合物として検出された。西太平洋上の $\text{CH}_3\text{I}$ 濃度は平均1.1 pptvで、赤道付近で最高の5.1 pptvを示した(図13)。赤道付近の高濃度 $\text{CH}_3\text{I}$ はRasmussenら9)によっても報告されているが、Solomonら<sup>10)</sup>が指摘するように熱帯における活発な対流が対流圏上部への物質輸送に重要な役割を担っていることを考えると、 $\text{CH}_3\text{I}$ が下部成層圏オゾン破壊に寄与している可能性は高い。東アジア近海-ベンガル湾航海で観測された $\text{CH}_3\text{I}$ 濃度は0.2-2.0 pptvの範囲で変動した。その経度分布は、ほぼ同じコースを往復した(3)の航海でも往路と復路で大きな違いを示した。例えば、東経105-112度で往路に観測された $\text{CH}_3\text{I}$ 濃度は復路よりずっと高い。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ も

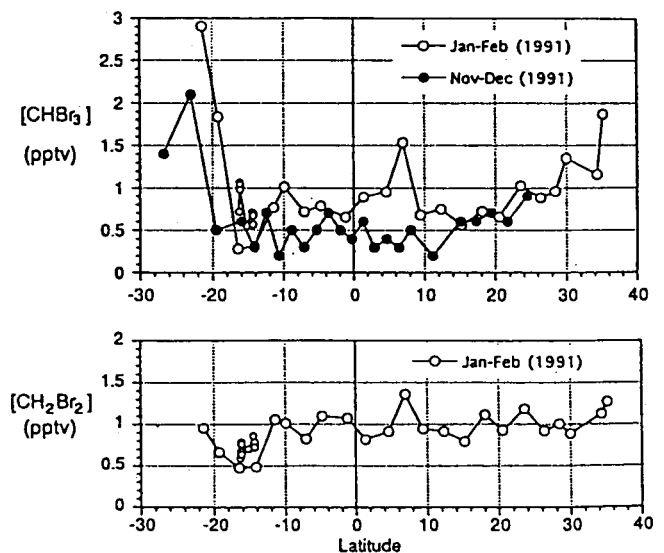


図12. 西太平洋における大気中プロモホルム(上図)とジプロモメタン(下図)の緯度分布

ヨウ素化合物として検出された。西太平洋上の $\text{CH}_3\text{I}$ 濃度は平均1.1 pptvで、赤道付近で最高の5.1 pptvを示した(図13)。赤道付近の高濃度 $\text{CH}_3\text{I}$ はRasmussenら9)によっても報告されているが、Solomonら<sup>10)</sup>が指摘するように熱帯における活発な対流が対流圏上部への物質輸送に重要な役割を担っていることを考えると、 $\text{CH}_3\text{I}$ が下部成層圏オゾン破壊に寄与している可能性は高い。東アジア近海-ベンガル湾航海で観測された $\text{CH}_3\text{I}$ 濃度は0.2-2.0 pptvの範囲で変動した。その経度分布は、ほぼ同じコースを往復した(3)の航海でも往路と復路で大きな違いを示した。例えば、東経105-112度で往路に観測された $\text{CH}_3\text{I}$ 濃度は復路よりずっと高い。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ も

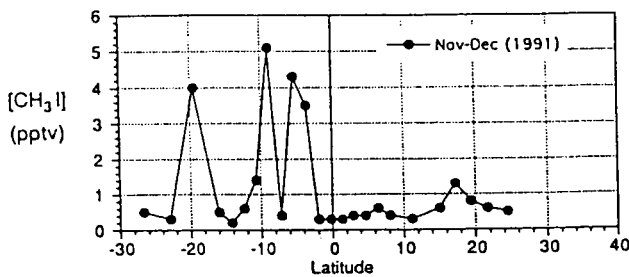


図13. 西太平洋における大気中ヨウ化メチルの緯度分布

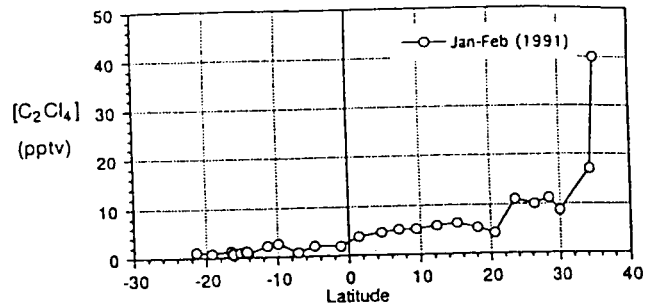


図14. 西太平洋における大気中テトラクロロエチレンの緯度分布

同様な変動傾向を示し(図16)、両者の間の相関係数は+0.61であった。このことはこれらの有機ヨウ素化合物の放出あるいは分解速度が変動しやすく、しかも両者に共通のプロセスに支配されていることを示唆している。弱いC-I結合の光分解による速い分解がこのようなヨウ素化合物に共通の大きな変動の要因になっている可能性がある。

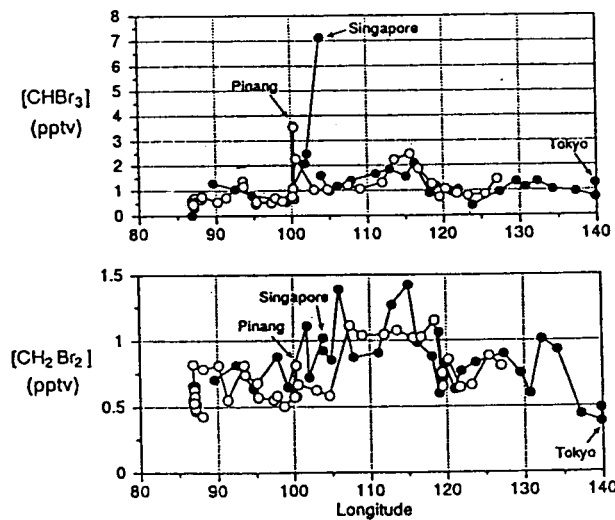


図15. 東アジア近海-ベンガル湾における大気中ブromoホルム(上図)とジブromoメタン(下図)の経度分布(●:往路, ○:復路, 1994年1~3月)

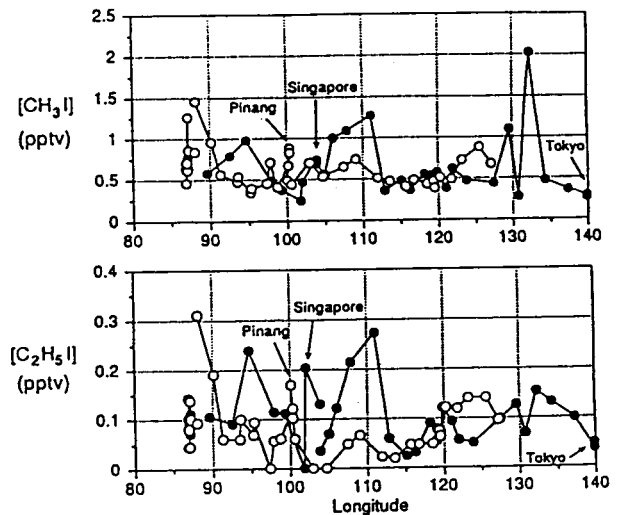


図16. 東アジア近海-ベンガル湾における大気中ヨウ化メチル(上図)とヨウ化エチル(下図)の経度分布(●:往路, ○:復路, 1994年1~3月)

CH<sub>2</sub>ClI、CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>は本観測では検出されなかったが、これらの化合物の数少ない検出例はいずれも北極域の秋・冬に限られており<sup>4-6)</sup>、CH<sub>3</sub>Iよりずっと高い光分解性をもつと考えられる。従って、たとえ海洋から放出されていても中緯度域の大気中では短時間に分解して無機ヨウ素化合物に変質している可能性がある。従って、オゾン破壊物質としてのヨウ素原子の総量を把握するためには、このような極めて短寿命のヨウ素化合物についても考慮する必要がある。

c) トリクロロエチレンとテトラクロロエチレン

C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>とC<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>は、溶媒として広く使われている人為起源の短寿命有機ハロゲン化合物である。C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>は、東アジア近海-ベンガル湾航海と西太平洋航海(1)で、C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>は東アジア近海-ベンガル湾航海のみ

で測定された。

西太平洋におけるC<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>の分布は図14に見られるように北半球と南半球で大きな違いを示した。この傾向はRasmussenら<sup>11)</sup>による報告と同様であるが、南半球における平均値は本研究の場合、1.4 pptvと従来の報告値より低い<sup>11, 12)</sup>。このことは近年のC<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>使用量削減を反映しているものと考えられる。

東アジア近海ーベンガル湾では、これらの2つのハロカーボンに東経140度から120度にかけて急減し、スマトラ等の北で最低となった(図17)。シンガポールとベナン港では濃度上昇が見られたが、その影響はローカルであった。最大/最小比はC<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>; 1000、C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>; 30であり、海洋上でのこれら人為起源ハロカーボンの急激な減少を示している。また、両者のOHラジカルとの反応性はC<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>の方がC<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>に比べて約30倍高く<sup>13)</sup>、C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>のより急激な減少を説明できる。このように主要な人為起源の短寿命ハロカーボンが海洋上で急激に減少していることは海洋起源ハロカーボンの相対的な重要性を意味している。

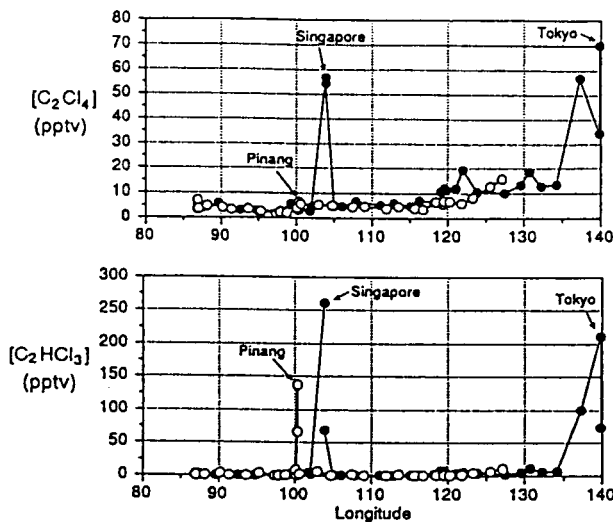


図17. 東アジア近海ーベンガル湾における大気中テトラクロロエチレン(上図)とトリクロロエチレン(下図)の経度分布(●:往路, ○:復路, 1994年1~3月)

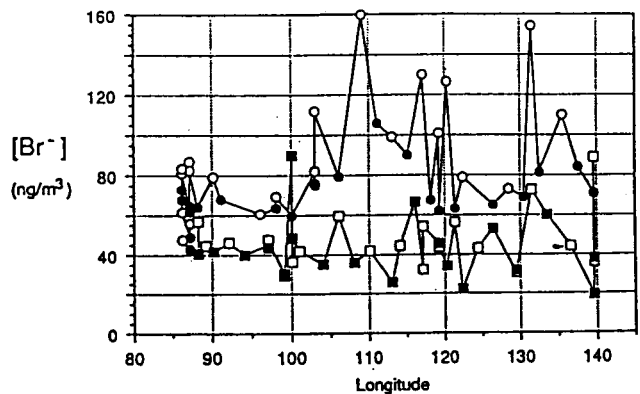


図18. 東アジア近海ーベンガル湾における大気中ガス状無機臭素の経度分布(●○:往路, ■□:復路, ○□:昼, ●■:夜, 1994年1~3月)

#### d) 無機臭素

Br<sup>-</sup>として測定されたガス状臭素はガス状塩素に比べて顕著な日変化(日中濃度>夜間濃度)を示した(図18)。このような日変化はこれまでアフリカ西部の海洋上で一例だけが報告されているが<sup>13)</sup>、今回の測定結果はより高濃度で海塩粒子に由来するBr量をはるかに上回っている。特に西太平洋の場合、赤道付近を除いて昼/夜比が2~10以上という非常に大きな日変化が観測された。おそらく海洋表層部から供給される光化学反応性の高い臭素化合物が臭素原子を放出し、オゾンその他の物質と反応し、その最終生成物であるくHBrが日中の大気中に高濃度で存在しているものと考えられる。臭素化合物としてはプロモホルムよりもずっと光分解の速いBr<sub>2</sub>、BrNO<sub>2</sub>のような化合物が考えられる。Br<sup>-</sup>の日変化の振幅は、貧栄養と言われているベンガル湾で小さいことから、何らかの生物的作用が臭素化合物の発生に寄与している可能性は高い。また、ベンガル湾は他の海域よりも汚染が少ないことを考えると、Br<sup>-</sup>の起源として海洋表層部における窒素酸化物との反応によるBrNO<sub>2</sub>等の発生も考えられる。いずれにせよ海洋大気中にはかなり大量の臭素原子が供給されてオゾン消費している可能性が高い。

#### 3-2-2 海水中ハロカーボンの測定

東アジア近海ーベンガル湾航海(4)で観測された表層水中CHBr<sub>3</sub>濃度の経度分布を図9に示す。CHBr<sub>3</sub>濃

度はシンガポール出港直後に最大値 44 ng/l を示し、往路の東シナ海では検出限界の 7 ng/l 以下で平均値は 11 ng/l であった。これまでの報告例は南極海の 1.0 - 6.2 ng/l、北大西洋の 1.0 - 15 ng/l<sup>5)</sup> であり、今回の測定結果はやや高めの値である。同航海中に観測された海洋大気中 CHBr<sub>3</sub> 濃度と比較した場合、両者ともシンガポールで最大濃度を示す点を除いて、予想された正の相関は見られなかった。この点に関しては大気中の CHBr<sub>3</sub> がより広範囲の海域からの発生量を反映しているもので、サンプリング地点における海水中 CHBr<sub>3</sub> 濃度を直接的に反映していないためと考えられるが、さらに系統的な観測を進める必要がある。また、海水中 CHBr<sub>3</sub> とクロロフィル-a との相関係数は約 0.63 で、CHBr<sub>3</sub> の分布が必ずしも藻類の分布を代表するクロロフィル-a とは一致していないことが分かった。

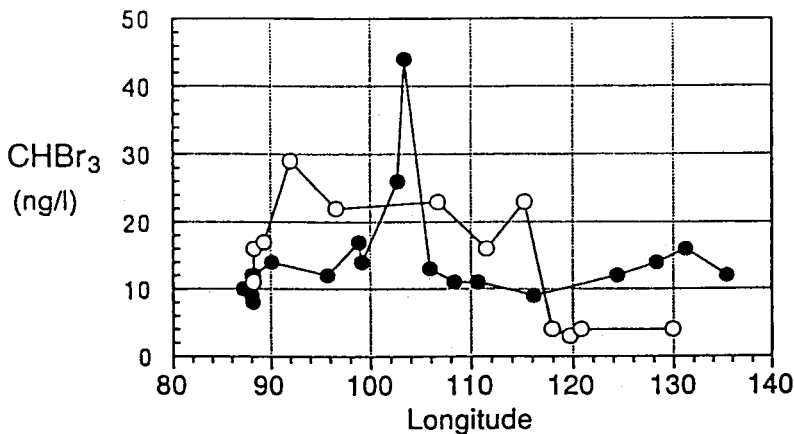


図19. 東アジア近海-ベンガル湾における表層海水中プロモホルムの経度分布 (●: 往路、○: 復路、1995年1-3月)

表層水中有機ヨウ素化合物については CH<sub>3</sub>I、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I、CH<sub>2</sub>ClI、CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> のいずれも検出限界以下 (< 1-6 ng/l) であった。ただし、CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> のみは同航海中にベンガル湾で実施した鉛直分布測定において深さ数十mの海水中で検出されている。鉛直分布については現在解析を進めているが、CHBr<sub>3</sub> も最大値は表層より下でクロロフィル-a のピークより深いところに観測されており、海面付近において光分解が起きているものと考えられる。

### 3-3. まとめ

本研究では海洋上の境界層内におけるオゾン破壊に重要な役割を果たしている可能性の高い海洋起源臭素化合物と有機ヨウ素化合物についてそれらの分布について調べた。

その結果、以下の点が明らかとなった。

- (1) 大気中の海洋起源有機ハロゲン化合物の分布について、CHBr<sub>3</sub> と CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> の間、および CH<sub>3</sub>I と C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>I の間には正の相関があるが、両グループの間には何ら相関は見られなかった。有機ヨウ素化合物の方が有機臭素化合物よりも大きな変動を示したが、これは前者の高い反応性によるものと考えられる。発生源となる藻類の違いも可能な一要因である。
- (2) CH<sub>3</sub>I は、対流活動の活発な西太平洋の赤道付近で最高の 5 ppt が観測された。Solomonらのモデル計算によればわずか 1 ppt でも対流圏上部まで輸送された場合数%のオゾン破壊に寄与する。
- (3) 海洋大気中には数十 ng/m<sup>3</sup> の Br- が存在し、顕著な日変化を示すことが分かった。このことは、海洋大気中には何らかの光化学反応によってかなり大量の臭素原子が供給されていることを示すもので、臭素原子による海洋性大気中のオゾン破壊を裏付けるものと考えられる。
- (4) 海洋中の CHBr<sub>3</sub> 濃度も大きな変動を示し、クロロフィル-a とはやや正の相関を示したが、その鉛直分布におい

でも最高濃度はクロロフィル-aの場合より深いところにあり、CHBr<sub>3</sub>を生成する藻類の分布が必ずしもクロロフィル-aの分布で代表されないことを示すと共に、海表面付近での光分解が示唆された。

以上、海洋起源のハロカーボン類の濃度分布を支配する要因について新しい知見を得ると共に、無機臭素の日変化データから海洋上の境界層内におけるオゾン破壊を支持するデータを得た。今後は、これを定量的に評価するために、ハロカーボン類の海洋からの放出量、ハロカーボン類の高度分布、ガス状無機臭素、ヨウ素の生成プロセスについて研究を進める必要がある。

#### 謝辞

東アジア近海の航海におけるサンプリングに関しては東京水産大学海洋生産学部の大槻晃教授、山本英輝さんに多大なご協力をいただきました。

#### 引用文献

- 1) Finlayson-Pitts B.J., et al., *Nature*, 337, 241 (1989).
- 2) Barrie, L.A., J.W.Bottenheim, R.C.Schnell, et al., *Nature*, 334, 138 (1988).
- 3) Jobson, B.T., H.Niki, Y.Yokouchi, J.Bottenheim, F.Hopper and R.Leitch, *J. Geophys. Res.*, 99(D12), 25355 (1994).
- 4) Gschwend, P.M., J.K.MacFarlane, K.A.Newman, *Science*, 227, 1033 (1985).
- 5) Class, Th.and K.Ballschmiter, *J.Atmos. Chem.*, 6, 35 (1988).
- 6) Y.Yokouchi, L.A.Barrie, D.Toom, H.Akimoto, *Atmos. Environ* (1995)(in press).
- 7) Sharp, G., Y.Yokouchi and H.Akimoto, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 815 (1992).
- 8) Y.Yokouchi, L.A.Barrie, D.Toom, H.Akimoto, *Atmos. Environ* (in press).
- 9) Rasmussen, R.A., M.A.K.Khalil, R.Gunawaroen and S.D.Hoyt, *J. geophys. Res.*, 87, 3086 (1982).
- 10) Solomon, S., R.R.Garcia, and A.R.Ravishankara, *J. Geophys. Res.*, 99(D10), 20491 (1994).
- 11) Rasmussen, R.A., M.A.K.Khalil, *Chemosphere*, 11, 227-235 (1982).
- 12) Singh, H.B., L.J.Salas and R.E.Stiles, *J. Geophys. Res.*, 88, 3675 (1983).
- 13) Atkinson R., *Chem. Rev.* 86, 69, 1986.
- 14) Rancher, J. and M.A.Kritz, *J. Geophys. Res.*, 85(C10), 5581 (1980).
- 15) Moore, R.M. and R.Tokarczyk, *Global Biogeochemical cycles*, 7, 195 (1993).

#### [成果発表]

##### 口頭発表

山本英樹、横内陽子、大槻晃、「東アジア近海及びベンガル湾におけるバージ&トラップ/GC/MSによる海水中揮発性有機化合物の測定」 日本地球化学会年会(1995).

横内陽子、他5名、「西太平洋および東アジア近海における大気中海洋起源有機ハロゲン化合物の測定」大気化学研究会(1995).

##### 論文発表

Y. Yokouchi, H. Mukai, H.Yamamoto, A.Ohtsuki, C.Saitoh, Y.Nojiri, Distribution of methyl iodide, ethyl iodide, bromoform and dibromomethane over the ocean (east-southern Asian Seas and western Pacific) (投稿中)

#### 4. アジアにおける対流圏オゾンの増加トレンドの解析

温室効果気体としてはこれまで二酸化炭素、メタン、亜酸化窒素、クロロフルオロカーボンなどの長寿命温室効果気体について数多くの研究がなされてきたが、最近になってエアロゾルや対流圏オゾンのような短寿命大気微量成分の地球温暖化に対する負または正の効果が、長寿命成分による効果に匹敵する可能性があるものとして注目されている。たとえば最近のIPCC報告書<sup>1)</sup>では、エアロゾルによる負の放射強制力、対流圏オゾンによる正の放射強制力

は、それぞれ符号は異なるもののメタンによる放射強制力を上回る可能性があるものと推定されている。但しこれらについてはまだ研究が緒についたばかりであることもあって不確定性は極めて大きく、今後の研究によって不確定性の幅を狭める必要がある。

対流圏オゾンは他の温室効果気体と異なり、その発生源が地表になく大気中における光化学生成と成層圏からの流入がその主なソースである。このため対流圏オゾンの増加トレンドの算定には、人間活動による窒素酸化物、一酸化炭素、炭化水素類などの放出量の増加をもとに対流圏光化学反応モデルを用いて、オゾンの生成量を推定しなければならない。本研究においては(1)アジアにおける対流圏オゾンの増加トレンドの解析と増加原因の考察、および(2)対流圏光化学反応モデルの検証を行うことを目標とした対流圏OHラジカル測定装置の開発を行った。

#### 4-1. アジアにおける対流圏オゾンの

##### 増加トレンドの解析と増加原因の考察

近年北半球における対流圏オゾンの増加が数多く報告され、その温室効果が地球温暖化に及ぼす影響、またその毒性が地上生態系に及ぼす影響が懸念されている<sup>2,3)</sup>。

本サブテーマでは、わが国における対流圏オゾン濃度のトレンド解析を行い、そのデータを基に光化学反応を組み込んだ一次元化学・拡散モデルを用いて人為起源窒素酸化物の増加とオゾン濃度の増加との関係を検討した。対流圏オゾンオゾンの増加については、これまで主にヨーロッパにおける観測データを基に議論がなされており、アジアにおける観測データはまだ当研究を除いてまだ詳しい解析はなされていない。また窒素酸化物、一酸化炭素、メタンなどの濃度変化に対する対流圏バックグラウンドオゾン濃度の変化については、これまでにボックスモデルによる解析が報告されている<sup>4)</sup>が、本研究では一次元モデルを用いて、これら窒素酸化物の放出フラックス量の変化

と、わが国での対流圏オゾンの実測プロフィールの変化とを結びつけた解析を行った。モデル解析のベースとなるトレ

ンド解析に用いたオゾンゾンデータは World Sonde Data Center から入手した鹿児島、つくば(館野)、札幌における1968年から1990年までの22年間のものである。トレンド解析に当たっては元データを100m毎に内挿した後、高度

表2. 札幌, つくば, 鹿児島における季節別、高度別の対流圏オゾントレンド(%/yr)。

Site	Layer (km)	Season	Ozone trend		
			1969-79	1980-90	1969-90
Kagoshima	0-2	Winter	-0.4±1.6	0.9±1.0	1.5±0.4
		Spring	-2.6±1.4	6.2±1.9	2.4±0.8
		Fall	1.5±2.1	4.7±1.8	2.3±0.7
		Mean	-0.2±1.5	4.0±1.1	2.1±0.5
	2-5	Winter	-0.9±1.7	0.1±0.8	0.6±0.4
		Spring	-0.9±1.4	3.6±1.4	1.3±0.5
		Fall	2.7±1.2	3.4±2.5	1.6±0.7
		Mean	1.5±1.2	2.4±0.8	1.1±0.3
	5-10	Winter	0.3±1.7	0.4±1.1	0.2±0.4
		Spring	1.4±1.5	3.6±1.4	0.7±0.5
		Fall	2.4±1.8	0.1±1.6	0.6±0.6
		Mean	1.7±0.9	1.8±0.8	0.5±0.3
Tsukuba (Tateno)	0-2	Winter	2.8±2.6	0.8±0.7	1.5±0.5
		Spring	0.5±1.5	1.2±0.9	1.0±0.4
		Fall	3.1±1.3	-0.0±0.9	1.6±0.2
		Mean	2.3±1.2	0.4±0.6	1.4±0.3
	2-5	Winter	1.5±1.8	0.7±0.5	1.0±0.4
		Spring	0.8±1.2	0.4±0.5	0.4±0.3
		Fall	1.9±0.8	0.3±0.5	1.1±0.3
		Mean	1.4±0.9	0.2±0.4	0.9±0.2
	5-10	Winter	3.3±2.9	-0.2±1.5	0.1±0.8
		Spring	-0.2±2.5	1.2±1.8	0.2±0.7
		Fall	1.1±1.3	-0.2±0.7	0.8±0.4
		Mean	1.2±1.6	0.6±0.8	0.5±0.4
Sapporo	0-2	Winter	4.4±2.0	3.1±2.6	2.7±0.8
		Spring	2.2±1.5	5.8±2.1	1.9±0.7
		Fall	3.3±2.1	2.9±2.0	2.8±0.6
		Mean	3.0±1.4	4.2±1.5	2.5±0.5
	2-5	Winter	3.2±1.3	1.7±1.2	1.2±0.4
		Spring	2.0±0.9	2.5±1.4	1.0±0.4
		Fall	1.7±0.7	2.2±1.5	1.3±0.4
		Mean	2.2±0.6	2.2±1.0	1.2±0.3
	5-10	Winter	-2.2±2.0	2.0±2.0	1.0±0.7
		Spring	3.5±2.6	-1.3±2.6	-0.2±0.9
		Fall	3.5±0.7	1.7±2.2	0.8±0.6
		Mean	0.5±2.0	0.7±1.6	0.5±0.6

The cited error is one standard deviation.

0-2, 2-5, 5-10, 10-15 km の各層における平均オゾン密度に加工し、冬(12-2月), 春(3-5月), 秋(9-11月)の季節別に分類して統計処理を行った。また一次元モデルとの比較には I 期(1968-1979年), II 期(1980-1990年)の各11年間の平均高度プロフィールを用いた。

わが国の3地点、鹿児島、筑波、札幌における季節別増加トレンド解析の結果を表2、及び図20に示す。3地点とも過去22年間のトレンド解析では、春季、秋季、冬季のいずれの季節においても下部対流圏において統計的に有意なオゾン濃度の増加が見られることが明らかとなった。オゾン増加トレンドの3地点全季節年平均を高度別に見ると、表3に見られるように、高度0-2 km, 2-5 km, 5-10 km でそれぞれ約 2, 1, 0.5 %/yr である。対流圏オゾンの増加トレンドが地表付近ほど大きいことは、その原因が地表から放出される人為起源の窒素酸化物、一酸化炭素、揮発性有機化合物(VOC)等の放出量の増加がその原因となっていることを示唆している。アジアにおけるNO<sub>x</sub>の人為起源放出量は過去12年間に約 4%/yrの割合で増加しており<sup>5)</sup>、これが地表付近のオゾンの増加をもたらしているのではないかと考えられる。

表3. 札幌, つくば, 鹿児島における年平均の高度別の対流圏オゾントレンド(%/yr)。

Altitude (km)	Kagoshima	Tsukuba	Sapporo
0-2	2.1 ± 0.5	1.4 ± 0.3	2.5 ± 0.5
2-5	1.1 ± 0.3	0.9 ± 0.2	1.2 ± 0.3
5-10	0.5 ± 0.3	0.5 ± 0.4	0.5 ± 0.6

The cited error is one standard deviation.

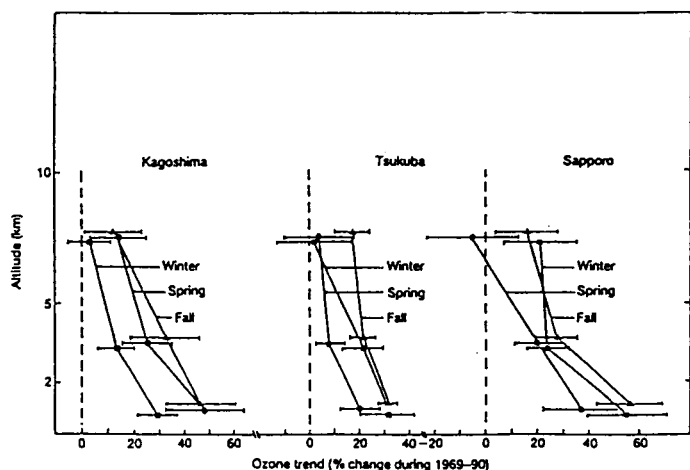


図20. 札幌, つくば, 鹿児島における1969-1990年にわたる22年間の季節別、高度別対流圏オゾントレンド

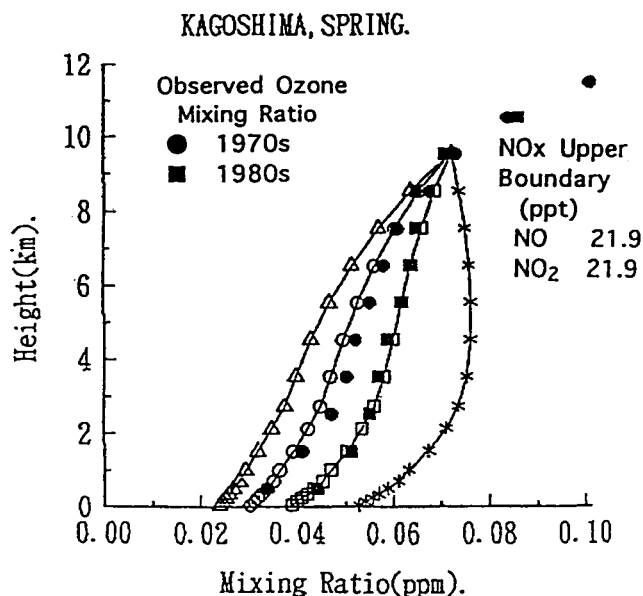


図21. 一次元化学・拡散モデルによる対流圏オゾンプロフィールの計算結果と実測値 (I 期; ●, II 期; ■)との比較。NO<sub>x</sub> 地表フラックス: 0.5 (△), 1.0 (○), 2.0 (□), 4.0 (×) × 10<sup>10</sup> molecule cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>。

上の仮説を裏付けることを目的に、本研究では一次元化学・拡散モデルによるオゾンの高度プロフィールの解析を行った。図21は他の条件を固定して、地表からのNO<sub>x</sub>放出フラックスのみを変化させたときのオゾン高度プロフィールの実測とモデル計算結果との比較である。図に見られるように地表からのNO<sub>x</sub>のフラックスを1×10<sup>10</sup>,



$2 \times 10^{10} \text{ molecule cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  ととったとき I 期 (1969-1979) および II 期 (1980-1990) のオゾンの高度プロファイルが近似的に再現されることが分かる。さらに図には  $\text{NO}_x$  のフラックスを  $0.5 \times 10^{10}$ ,  $4.0 \times 10^{10} \text{ molecule cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  に変化させたときのプロファイルの変化が示されている。この結果から  $\text{NO}_x$  の地表フラックスが増加したときの、対流圏オゾンの増加は地表付近ほど大きい、その変化は上部対流圏にまで及ぶことが分かる。対流圏オゾンの温室効果は地表約 10 km 付近で最大となることが知られているので<sup>6)</sup>、このことは地表からの人為起源  $\text{NO}_x$  の放出量の増加が対流圏オゾンの温室効果を増加させることを意味している。

#### 参考文献

- 1) IPCC, Climate Change 1994 -Radiative Forcing of Climate Change-, Cambridge University Press, 1995.
- 2) 秋元 肇：対流圏オゾン、「大気の化学」, 化学総説, No.10, 146-164, 1990.
- 3) J. Fishman, and R. Kalish, " Global Alert, The Ozone Pollution Crisis," Plenum Press, 1990.
- 4) S. C. Liu et al., J. Geophys. Res., 92, 4191-4207 (1987).
- 5) N. Kato, and H. Akimoto, Atmos. Environ., 26A, 2997-3017, 1992.
- 6) A. A. Lacis et al., J. Geophys. Res., 95, 9971-9981 (1990).

#### 研究発表の状況

##### 誌上発表

- 1) H. Akimoto, H. Nakane, and Y. Matsumoto, The Chemistry of Oxidant Concentration: Tropospheric Ozone Increase in Japan, in "Chemistry of the Atmosphere: Its Impact on Global Change", J.G. Calvert Ed., IUPAC, Blackwell Scientific Publications, 1994.
- 2) 廣川 淳, 秋元 肇：大気中のラジカル測定, 化学, 50, 636-637, 1995.

##### 口頭発表

- 1) 秋元 肇：対流圏大気中の化学反応とオゾン変動, シンポジウム・地球環境問題展望-地球・人類生存のための化学の役割-, 日本化学会第68秋季年会, 名古屋大学, 1994.10.
- 2) 秋元 肇：対流圏オゾンをめぐる最近の話題, 大気化学シンポジウム, 名古屋大学, 1995.1.
- 3) 秋元 肇：大気圏におけるラジカル反応とラジカル種の測定, 日本燃焼学会・化学反応と大気環境に関する研究委員会, 第1回化学反応と大気環境に関するセミナー, 横浜国立大学, 1995.3.