

B-8 地球温暖化に係わる対流圏オゾンと大気微量成分の変動プロセスに関する研究  
 (2) 対流圏オゾン濃度変動に係わる化学反応に関する研究

研究代表者 国立環境研究所・大気圏環境部長 鷺田 伸明

環境庁 国立環境研究所

大気圏環境部	大気圏環境部長	鷺田 伸明
大気圏環境部	大気反応研究室	今村 隆史・猪俣 敏・古林 仁
化学環境部	計測技術研究室	横内 陽子
地球環境研究グループ (委託先)	温暖化現象解明研究チーム 東京大学	向井 人史 秋元 肇

平成8-10年度合計予算額 23,841千円  
 (9年度予算額 7,920千円)

[要旨] 海洋上の低濃度オゾンの出現の理由を解明する目的で海洋上大気中の有機および無機ハロゲン化合物の濃度の測定、海塩粒子状でのオゾンの不均一反応によるハロゲンの放出過程の研究、さらに光化学オゾンにハロゲンが放出された際に生じるオゾン破壊のモデル実験が行われた。

(1) 海洋上の反応性有機ハロゲンの分布に関しては、プロモホルム、ヨウ化メチルの緯度分布測定が行われ、プロモホルムは低中緯度域では沿岸域で高濃度であり、外洋上でも特にプランクトンの多い海域や高緯度で濃度が高くなることが示された。(2) 海洋上無機ハロゲンに関しては、ガス状無機臭素濃度の測定が北太平洋上で行われた。このガス状無機臭素濃度は日変動し、昼間高い濃度を示した。全体の濃度は冬季に高く数  $10\text{ng/m}^3$  の量を示した。(3) 海塩粒子上での不均一反応によるハロゲン放出の機構に関する研究においては、 $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaI}$  などの海塩モデル化合物、合成海塩、自然海塩とオゾンの不均一反応を中心に実験室的研究が行われた。オゾンと合成海塩、自然海塩の反応では  $\text{Br}_2$  の生成が見られ、その取り込み係数として  $\sim 1 \times 10^{-3}$  という大きな値が得られた。この結果から、この反応が海洋境界層における活性臭素の放出源として重要であることが試算された。(4) 光化学オゾンに対するハロゲン添加の影響に関する研究においては、 $6\text{-m}^3$  の光化学チャンバー内において炭化水素/ $\text{NO}_x$ /空気の光照射を行い、生成する光化学オゾンの最大値の付近で  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$  のハロゲンを添加し、オゾン濃度への影響を調べた。その結果光化学オゾン濃度はこれらのハロゲンにより減少するが、そのためには  $10\text{-}100\text{ppb}$  程度のかなりの量のハロゲンが必要であることが分った。以上の研究を総合すると、海洋上の低濃度対流圏オゾンの原因がハロゲンに起因するか否かについてはさらなる総合的な検討が必要であると判断された。

[キーワード] 対流圏オゾン・有機ハロゲン化合物・無機ハロゲン・海塩粒子・不均一反応

1. 序

対流圏オゾンは平均滞留時間が 0.1-0.3 年と短いため地域によってその濃度は著しく変化する

し、また季節変動も大きい。陸上のリモートな地域での対流圏オゾンの濃度は 30-50ppb であることが多い。他方、海洋上の大気では極端に低濃度のオゾンが度々観測されている<sup>1)</sup>。国立環境研究所の波照間ステーションにおいても 10 月から 5 月にかけてのオゾン濃度は平均で 30-50ppb であるが、東南風（太平洋からの大気）が卓越する 6-8 月にかけては平均で 15ppb 程度の低濃度オゾンが観測されている。なぜ海洋上の大気のオゾン濃度が極端に低いかについては必ずしも十分解明されてはいないが、その理由としては(1)海洋上は極端にリモートな地域であるから、NO<sub>x</sub>、VOC ともに濃度が低く、光化学オゾン生成が極端に低い。(2)海洋からハロゲン化合物が放出され、そのハロゲン化合物の光分解等によって生成するハロゲン原子がオゾンを破壊する。(3)海塩粒子上での不均一反応によってハロゲン化合物が放出され、(2)と同じ反応によって海洋上でオゾン破壊反応が起こるなどの原因が指摘されている。本研究では上記の(2)、(3)の可能性を解明するために(1)海洋上大気中の反応性有機ハロゲン化合物濃度の測定、(2)海洋上大気中の無機ハロゲン濃度の測定、(3)海塩上の不均一反応によるハロゲン放出の実験、さらには(4)内容積 6m<sup>3</sup>の光化学反応チャンバーを用いた光化学オゾンに対するハロゲンのオゾン破壊効果実験について報告する。研究のあらましの絵を図 1 に示す。

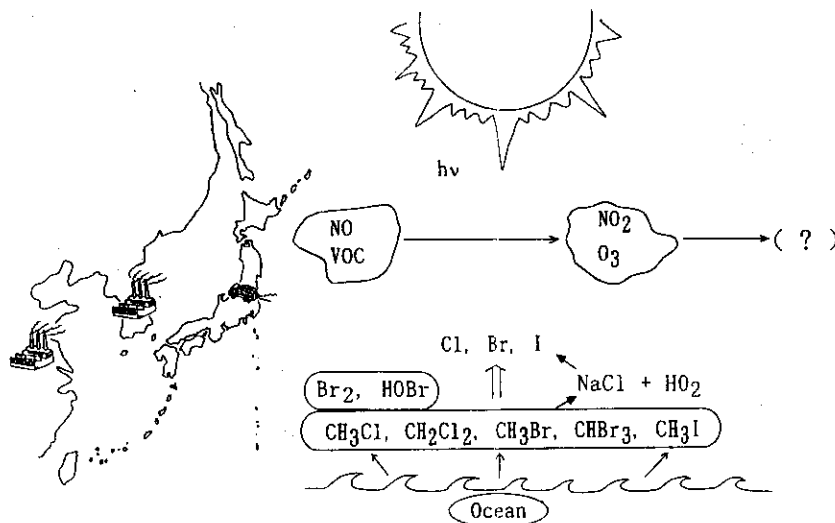


図 1 研究全体の概念図

## 2. 各テーマごとの目的、方法、結果・考察

### 2. 1 海洋上反応性有機ハロゲン化合物の分布に関する研究

#### 2. 1. 1 目的

海洋から放出されるブromホルムなどの反応性ハロカーボン類は、光分解によってハロゲン原子を放出するため、対流圏オゾンの消失に係わっている。これまでに、ブromホルム、ジブromメタン、ジブromクロロメタン、ブromジクロロメタン、ブromクロロメタン、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、ジヨードメタン、クロロアイオドメタンが大気中で検出されている<sup>2)</sup>。しかし、これらの発生源、分布に関しては不明な点が多い。本研究では、大気への放出量が多いブromホルムとヨウ化メチルを対象にその緯度分布を調べて発生源の特徴を把握する。また、最近海洋からの放出が確認された反応性炭化水素であるイソブレンについても海洋大気中オゾンへの影響という観点からその分布を明らかにする。

#### 2. 1. 2 方法

西太平洋・インド洋クルーズ KH-96-5（'白鳳丸'、Leg1；東京～フリーマントル（1996/12/19 - 1997/1/5）、Leg2；フリーマントル～ベナン（97/1/11 - 97/2/3）、Leg3；ベナン～東京（97/2/7 -

97/2/18))と第39次日本南極観測航海(南極観測船'しらせ'、東京近海~昭和基地近海(30.8°N, 139.6°E~69.1°S, 39.2°E; 1997/11/15~1997/12/14)、南極海(69.0°S, 39.1°E~58.5°S, 149.9°E; 1998/2/5~1998/3/15))を利用して海洋大気のスAMPLINGを行った。大気のスAMPLINGには内面が不活性なステンレス製キャニスター(シリコ管、6 L; Restek Co.Ltd.あるいは電解複合研磨(ECB)容器、3 L; 日造精密研磨(株))を用いた。1日に2回大気を大気圧で、あるいはポンプにより1~2気圧に加圧して採取した。大気試料は実験室に持ち帰り、その一部(通常500ml)を低温濃縮した後、キャピラリーGC(HP-5890)/MS(HP-5972)により分析した<sup>3)</sup>。大気サンプルの保存試験を行った結果、ハロカーボン類については6ヶ月間ほぼ一定濃度であるが、イソブレンとDMSはシリコ管、ECB容器いずれの場合も数%/月の減少することが分かった。そのため、本観測におけるイソブレンとDMSに関してはスAMPLING後分析までの濃度変化分を補正して濃度を求めた。

### 2. 1. 3 結果と考察

'白鳳丸'、'しらせ'の航海によってそれぞれ78、47の観測データが得られた。図2~3にプロモホルム、ヨウ化メチルの分布を示す。

(1)プロモホルム プロモホルムはこれまでに温帯マクロアルジー、アイスアルジー、プランクトンなどによって生成されることが知られている。過去の研究では生物生産の高い沿岸域で大気中プロモホルム濃度が高くなることを見つかっている<sup>3)</sup>。本研究における'白鳳丸'の観測結果(図2-a)も概ねこれを支持しており、1pptv以上の高濃度プロモホルムは熱帯の島周辺、マラッカ海峡、オーストラリア西岸の大気中で検出されている。インド洋の外洋上では大部分が約0.4pptvであったが、南緯40度付近では1pptv前後と高いプロモホルム濃度が観測された。この南緯40度付近の海域ではDMS濃度が300~600pptvと高く、発生源である海水中植物プランクトン量が特に多いと考えられた。一方、'しらせ'のプロモホルム(図2-b)については、オーストラリア西岸で約3pptvに上り、また南大洋上においては全般的に高濃度で推移しているのが特徴的である。これに対して南大洋上のDMSの方は1pptv以下から400pptv近い高濃度と非常に大きな変動を示した。この違いは、DMSの方がより限定されたプランクトンから放出されている、あるいはプロモホルムの大気寿命がDMSより長くその分布が平均化されたためと考えられる。なお、北半球の高緯度にあるアラートでも低中緯度に比べて高い1-5pptvのプロモホルムが観測されている<sup>3)</sup>。

以上のデータを総合して考えると、プロモホルムは低中緯度域では沿岸域で高濃度であり、マクロアルジー起源のものが発生源として重要であること、外洋上でも特にプランクトンの多い海域や高緯度で濃度が高くなることが結論として得られる。プロモホルム以外の臭素化合物(ジプロモメタン、ジプロモクロロメタン)も同様の分布と変動を示した。

(2)ヨウ化メチル '白鳳丸'と'しらせ'で観測されたヨウ化メチル濃度はそれぞれ0.5-4.9pptv(平均1.1pptv)、0.1-1.7pptv(平均0.6pptv)であった(図3-a,b)。'白鳳丸'のデータはベンガル湾で観測された最高濃度を除くと特に大きな濃度変動は見られないが、より広い緯度範囲をカバーする'しらせ'のデータ(図3-b)では、高緯度側で急速にヨウ化メチル濃度が下がっていることがわかる。北極域アラート、北西太平洋上で2.5年間にわたり観測した<sup>4)</sup>濃度を加えた緯度分布図(図4)を見ると低緯度でヨウ化メチル濃度が高くなる傾向がはっきりする。南緯30度、45度付近では'白鳳丸'のデータが'しらせ'の場合より高濃度であるが、この海域では白鳳丸航海の時期に生

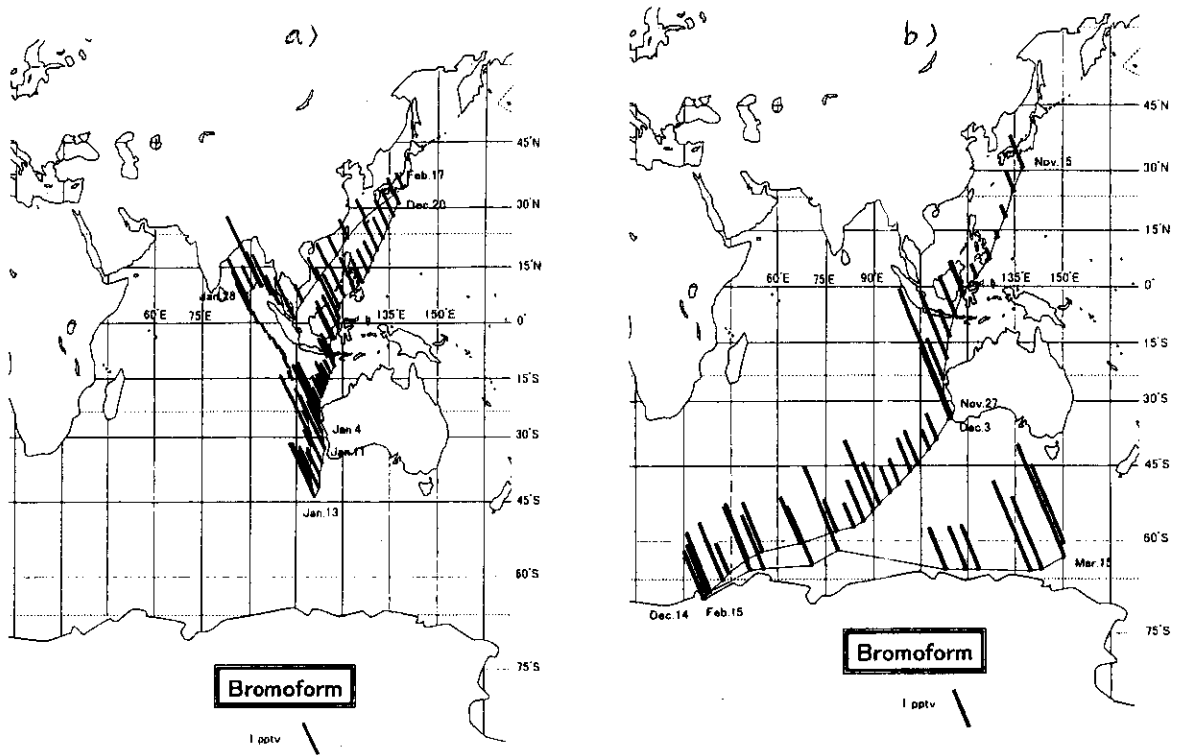


図2 海洋大気中プロモホルムの分布、a) 白鳳丸 (1996/12/19 ~ 1997/2/18)、b) しらせ (1997/11/15 ~ 1998/3/15)

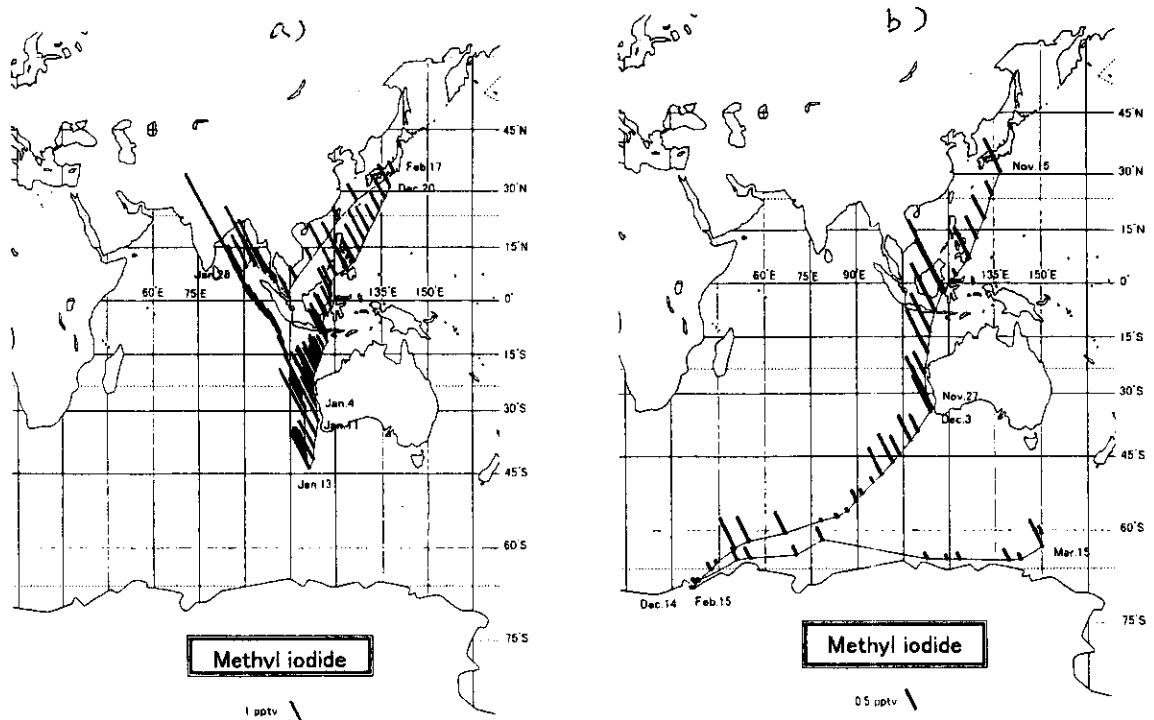


図3 海洋大気中ヨウ化メチルの分布、a) 白鳳丸 (1996/12/19 ~ 1997/2/18)、b) しらせ (1997/11/15 ~ 1998/3/15)

物活性が高かったことが DMS のデータからは示唆されている。これらのことから、大気中のヨウ化メチルは日射が強く、海水温の高い海域で高濃度となり、植物フランクトン量の影響もある

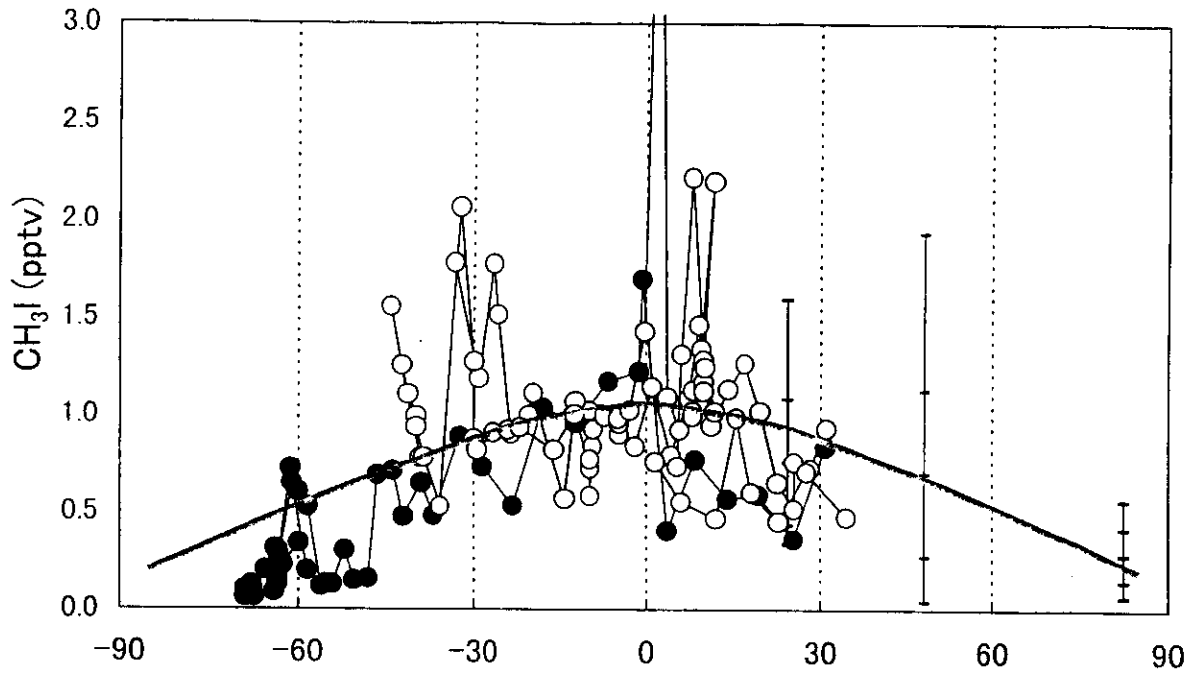


図4 大気中ヨウ化メチルの緯度分布 (●: 'しらせ'航海、○: '白鳳丸'航海)

ことがわかる。日射あるいは海水温との相関は北西太平洋上のヨウ化メチル濃度の季節変化からも明らかである。ヨウ化メチルが光分解（寿命は中緯度で数日間）によって低緯度ほど速く消失することを考えるとその発生源分布は、さらに低緯度に偏っていると考えられる。これまで海洋中におけるヨウ化メチルの発生源として、植物プランクトンあるいは海水中の光化学的生成が報告されているが<sup>3)</sup>、今回の観測結果は日射量とヨウ化メチルの顕著な相関を示しているので後者の説を支持する。植物プランクトンが多い海域ではこの光化学的ヨウ化メチル生成反応の原料となる有機物質が大量に供給されるため、ヨウ化メチル発生量が多くなっている可能性はある。ヨウ化メチルの分布はヨウ化エチルと非常に類似していることから、ヨウ化エチルも同様のメカニズムで生成されていると考えられる。

このようにヨウ素化合物が低緯度で大量に放出されることが明らかとなったが、これらは熱帯の強い上昇流によって短時間に対流圏上部まで輸送されることになる<sup>4)</sup>。その場合、このヨウ化メチルの影響は単に対流圏オゾンにとどまらず、成層圏オゾンの破壊にもかかわってくる。

## 2. 2 海洋上無機臭素の測定に関する研究

### 2. 2. 1 目的

大気中のハロゲン元素はオゾンと反応しその濃度を減少させる。これまで北極での春にオゾン濃度が減少すると共に臭素や塩素、ヨウ素などの濃度が増加することが知られている。

ハロゲン元素を豊富に含む海水はそれらの元素の潜在的な発生源として重要である。多くのハロゲン化された有機物は海洋にその起源があるとされるが、同時にヨウ素のような無機のハロゲンの発生源としても重要とされている。海洋大気中でのオゾンの濃度は低いことが知られており、その原因に海洋上でのハロゲンの反応が関与していることが推定されている。ここでは、オゾンとの反応性が高い無機の臭素について海洋大気中の濃度レベルや、季節変化などを調べた。

### 2. 2. 2 方法

太平洋上で粒子体とガス体（主に Br<sub>2</sub>、HBr など）の臭素を採取するために、日本-カナダ間を航行する Skaugran (Seaboard International Shipping) にタイマーで作動するサンプリング装置を設置した。大気は、テフロンフィルター (T300A、アドバンテック) とアルカリ含浸石英フィルター (2%炭酸カリウム、2%グリセリン) の二段ろ紙を通して採取され、粒子体とガス体の臭素がそれぞれ採取される。このサンプラーは、30 個の切り替えバルブを持っており、約 12 時間間隔でフィルターが切り替えられていくようにできている。

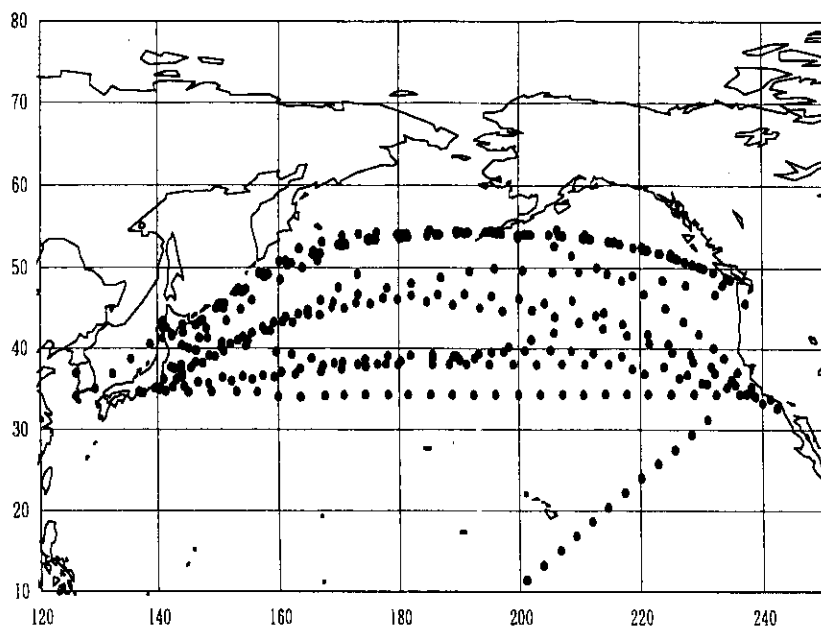


図5 Skaugran の航路図

この船の航路上でサンプリングが 97 年 3 月から行われた。航路は図 5 の様になっており、緯度 35 度から 55 度の範囲で多くはサンプリングされている。

採取された試料は、5ml のイオン交換水で抽出され、各イオンはイオンクロマトグラフで分析された。

### 3. 3 結果と考察

#### 1) 日変化

大気のサンプリングは、昼と夜に分けられて行われている。多くの場合昼間の濃度は夜の濃度の 2~6 倍であった。その例を図 6 に示した。従って、さらに高分解能で測定を行うとそれ以上の振幅になると考えられる。この日変化の大きさは非常に大きいので臭素の発生が光に関係していることを示すと共に、出来た生成物も非常に早く消滅していることを表すと考えられる。

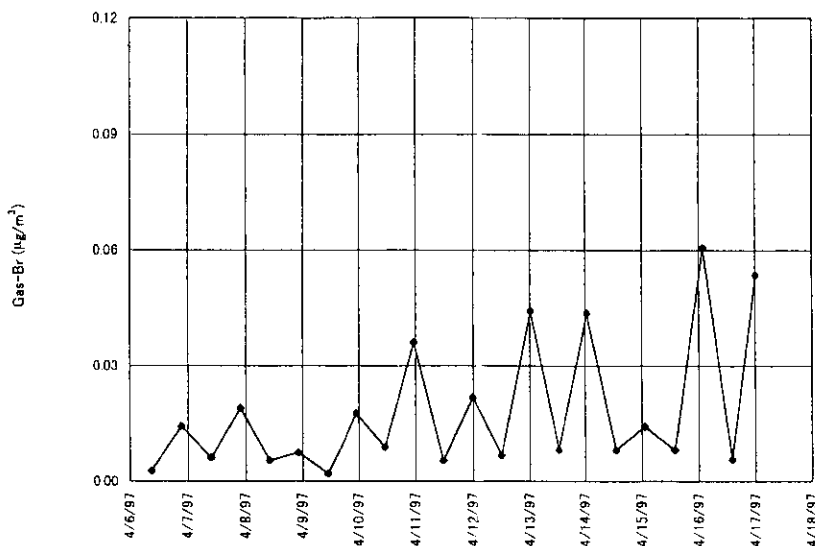


図6 大気中ガス体臭素濃度の日変化

通常、オゾン濃度は海上ではあまり日変化がない。従ってこの日中の臭素の濃度のピークは海洋大気のオゾンの全量を大きく変化させていないものと推定できる。これらのことから、ここで見られる昼間の高濃度臭素は海洋大気の上層近辺での限定された現象

とも考えられた。

## 2) 季節変化

大気中のガス体、粒子体の臭素の濃度を2年間測定した結果を図7に示した。この図から分かるように、ガス体の臭素濃度は、粒子体の濃度よりも全般的に高く、ガス体の臭素が大気中の大きな割合を占めていることがわかる。

季節変化としては、冬に高く夏に低い濃度変化をしている。この変化は、海塩粒子濃度の変化と定性的には合致している（ただし相関をとると

両者には有為な相関はない）。しかし、冬季の海は全般的に荒れており、海塩粒子の量は多く、それがガス体の臭素の濃度増加につながる可能性は高いと考えられる。

ここで測定されている濃度は、北極で測定された濃度と同レベルであり、もし海洋境界層の中でこのレベルの臭素が存在するならば、大気化学的に何らかの影響はあると考えられる。オゾン収支への影響を考えるためには、この現象がどの高度までの現象であり、どれぐらいの量の臭素が大気に存在するかを今後測定する必要がある。

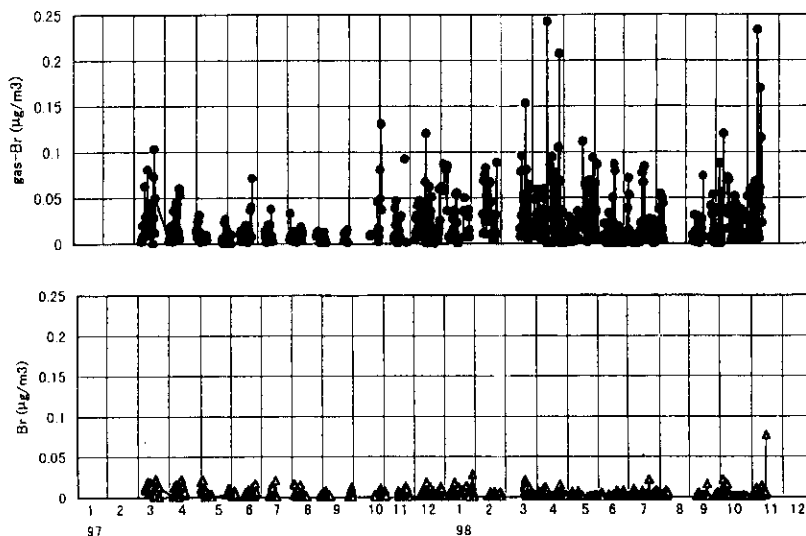


図7 ガス体および粒子体臭素の濃度変動（1997～1998）

## 2. 3 海塩粒子上の不均一反応に関する研究

### 2. 3. 1 目的

NaCl, NaBr, NaI などの海塩モデル化合物、および合成海塩、自然海塩とオゾンの反応を中心に実験的研究を行い、オゾンとこれら海塩粒子およびモデル化合物との間の不均一反応の取り込み係数を定量的に決定することを目的とする。

### 2. 3. 2 方法

実験には図8に示すようなクヌーセンセル/質量分析法よりなる不均一反応実験装置を用い、オゾンとハロゲン化ナトリウム、合成海塩、自然海塩の反応の取り込み係数、生成物、生成収率などを調べた。

### 2. 3. 3 結果と考察

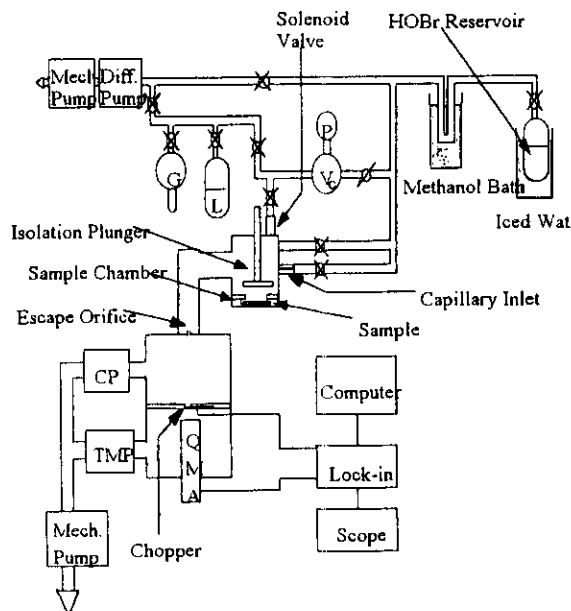
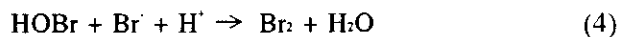


図8 本研究に用いられたクヌーセンセル/質量分析計実験装置。

我々はこれまでに、水蒸気存在下の NaBr とオゾンとの不均一反応で Br<sub>2</sub> が気相に放出されることを報告し、その反応メカニズムとして、



を提案した。本報告では、この反応の取り込み係数についての定量的な研究を行った結果を中心にとりまとめた。

図 9 (a)(b) は O<sub>3</sub> のそれぞれ NaBr 粉末および合成海塩 (Aqua Ocean) 粉末上での取り込み反応の例を示したものである。NaBr 粉末を基板として用いた場合には、図 9 (a) のようにプランジャーをあげて O<sub>3</sub> を基板に暴露したときにも、m/e = 48 の O<sub>3</sub> のシグナルは暴露の前後でほとんど変化がなく、本実験条件下では暴露中にも反応生成物のシグナルは見られなかった。このことから O<sub>3</sub> の NaBr 表面上での取り込み係数は 10<sup>-5</sup> 以下であることが分かった。これに対し、Aqua Ocean を用いたときには図 9 (b) に見られるように、プランジャーを引き上げると同時に、O<sub>3</sub> のシグナルは大きく減少し、生成物として m/e = 160 の Br<sub>2</sub> のシグナルが出現した。このときの Br<sub>2</sub> の生成収率 (O<sub>3</sub> の減少量に対する Br<sub>2</sub> の増加量) は 50-100% であった。同様の不均一反応による Br<sub>2</sub> の生成は Aqua Ocean の代わりに合成海塩 (Instant Ocean) および自然海塩を用いたときにも観測された。しかし、Instant Ocean や自然海塩に対する Br<sub>2</sub> の生成収率は、一般に Aqua Ocean より低く、その値は 50% 以下であった。Br<sub>2</sub> の生成収率が低い原因としては、O<sub>3</sub> がこれら海塩上で自己分解を起こす反応が、競争的に起こっているためと考えられる。

図 10 には 2 種の合成海塩 (Aqua Ocean, Instant Ocean) および自然海塩に対する O<sub>3</sub> の初期取り込み係数の、O<sub>3</sub> の流量に対する依存性を見たものである。図に示されるように、初期取り込み係数の流量依存性は Aqua Ocean の対して大きく、Instant Ocean および自然海塩に対しては小さかった。これらの依存性の違いは、試料として用いられた海塩中に含まれる微量成分の量の違いなどによるものではないかと思われる。ある程度以上 O<sub>3</sub> 流量を増やし、取り込み係数が一定値となった時の、平均値から Instant Ocean および自然海塩に対する平均取り込み係数として、(1.4 ± 1.1) × 10<sup>-3</sup> および (9.7 ± 4.6) × 10<sup>-4</sup> が求められた。O<sub>3</sub> 濃度が 10 ppbv 以上の場合には、実

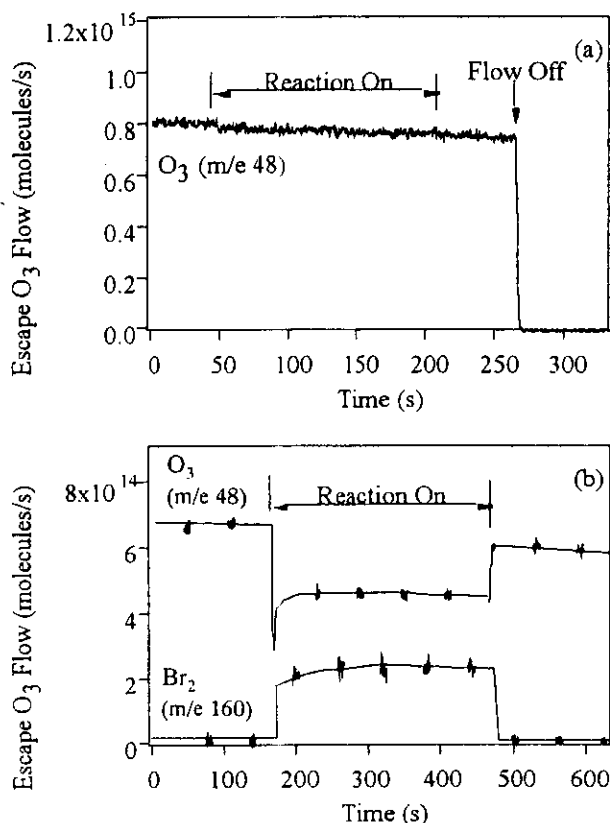


図 9 O<sub>3</sub> と (a) NaBr, (b) 合成海塩との反応における O<sub>3</sub> と Br<sub>2</sub> の濃度変化。



際の大気中における  $O_3$  の衝突係数から考えて、大気条件下ではオゾン流量としては本実験の最大値に相当するものと推定される。したがって、実際の大気中の  $O_3$  の海塩粒子への取り込み係数は約  $1 \times 10^3$  とみなすことができる。

同様に実験を  $NaCl$ ,  $KCl$  について行ったところ、 $NaBr$  の場合と同様、 $O_3$  の取り込みは検出限界以下であった。このことから  $NaCl$  の場合も  $NaBr$  の場合と同様  $O_3$  の取り込み係数は  $10^5$  以下であることが分かった。また、同様の実験を  $NaI$ ,  $KI$  について行ったところ、急速な  $I_2$  の生成が見られ、 $O_3$  の取り込み係数として  $(1.8 \pm 0.5) \times 10^3$  という非常に大きな値が求められた。

本研究で得られた合成海塩、自然海塩と  $O_3$  との反応による  $Br_2$  生成反応の  $\gamma$  の値  $1 \times 10^3$  は  $O_3$  と  $NaBr$  との反応に対する理論予測値に比べ異常に大きな値である。このことは、反応に海塩粒子中に含まれる微量成分が効いていることを示唆している。その可能性を明らかにするために、 $MgBr_2 \cdot 6H_2O$  および  $CaBr_2 \cdot 2H_2O$  を用いた実験を行った。いずれの場合にも、急速な  $Br_2$  の生成が見られ、取り込み係数  $\gamma$  の値としてそれぞれ、 $1.0 \times 10^3$ ,  $(6.3 \pm 3.0) \times 10^4$  が得られた。これらの値は、上で得られ得た合成海塩、自然海塩からの  $Br_2$  の放出反応とほぼ同じ値であり、これらに対する異常に大きな取り込み係数の値は、こうした微量不純物の影響であることが推定された。例えば、 $O_3$  と  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  との間に強い相互作用があるのかも知れない。もちろんこれらのイオン以外の不純物イオンが効いている可能性もあり得る。

本研究の結果は、海洋大気中での  $Br_2$  の放出に関して、 $O_3$  の反応が重要であることを強く示唆しており、例えば北極春季の境界層でのオゾン破壊は、氷の表面での海塩粒子とオゾンとの不均一反応で  $Br_2$  が放出されているためである可能性が高い。また窒素酸化物の存在しない清浄な海洋境界層中での、 $Br_2$  の放出もオゾンと海塩粒子との不均一反応で起こっている可能性が高いことが示唆された。

## 2. 4 光化学チャンバーを用いた光化学オゾンに対するハロゲンの影響

### 2. 4. 1 目的

海洋境界層内で生成されると考えられる光化学活性なハロゲン化合物はハロゲン原子を放出し成層圏と同様に連鎖反応が働き対流圏オゾン濃度に対し影響を及ぼし得ると考えられるようになってきた。しかしながら対流圏では、成層圏に比べ微量気体の種類も多くそれらの分布も極めて多彩であるため、ハロゲン化合物の存在が対流圏におけるオゾン生成・消失に対し如何にそしてど

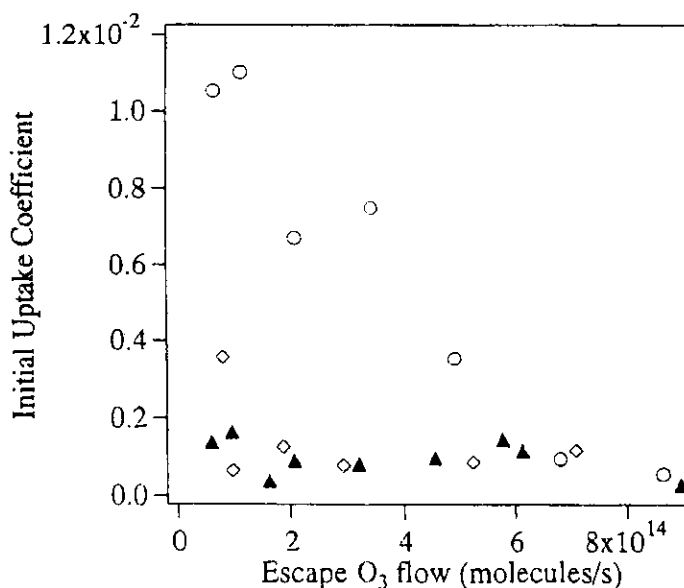


図 10 初期取り込み係数の  $O_3$  流量依存性。○; 合成海塩 (Aqua Ocean), ◇; 合成海塩 (Instant Ocean), ▲; 自然海塩 (Sel de Guerande)。

の程度影響するかについては曖昧な点が多い。そこで本研究では、ハロゲン化合物が対流圏でのオゾン濃度にいかなる影響を与えるかを評価するために光化学オゾンに対するハロゲン分子添加効果を実験的に調べた。

#### 2. 4. 2 方法

実験は内容積 6-m<sup>3</sup> 光化学反応チャンバーを用い、反応ガス及び反応生成物の検出・同定・定量は長光路(221.5 m)FT-IR を用いて行った。NO, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> 濃度は各々化学発光を用いた NO<sub>x</sub> 計および O<sub>3</sub> 計を用いてモニターした。光源としては Xe アークランプとパイレックスフィルターを組み合わせたソーラーシミュレータを用いた。実験は全て 30 °C, 大気圧条件下で行った。

#### 2. 4. 3 結果と考察

まず、参照系として C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>(3ppm)/NO(1.5ppm)/Air+hν 系での光化学オゾン生成を測定した。図 1 1 に O<sub>3</sub> (○), NO (×), NO<sub>x</sub> (△) 濃度の時間変化の実測値と O<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub> 濃度の反応モデル計算結果(曲線)を示す。図からも分かる様にモデル計算は実測の O<sub>3</sub> 濃度とその時間変化をほぼ再現出来ている。

ここで光化学オゾンに対する Cl<sub>2</sub> 添加効果を調べるため、O<sub>3</sub> 濃度がほぼ一定値を保ち始める図 1 1 の矢印の時間に Cl<sub>2</sub> をチャンバーに導入して O<sub>3</sub> 濃度の変化をモニターした。Cl<sub>2</sub> 導入後の O<sub>3</sub> 濃度の時間変化を ● で示している。O<sub>3</sub> 濃度は Cl<sub>2</sub> の導入と同時に参照系に比べて減少し始める。Cl<sub>2</sub> 濃度を増やした

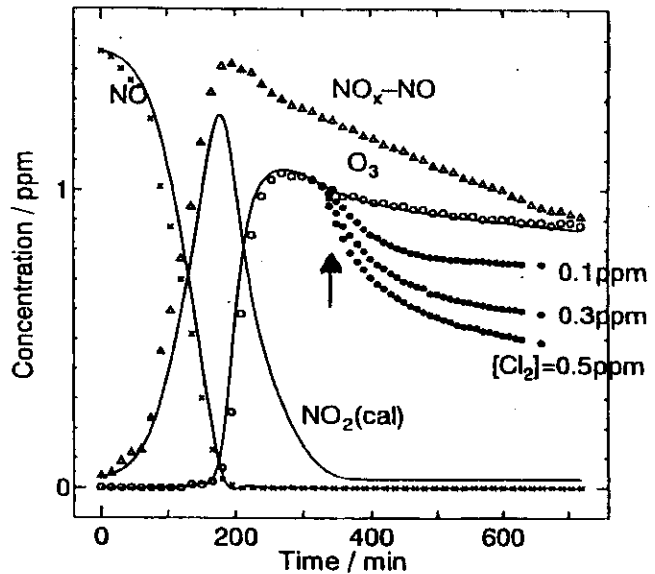


図 1 1 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/NO/Air+hν 系による光化学オゾンの生成(参照系)と Cl<sub>2</sub> を導入した時の O<sub>3</sub> 濃度の時間変化

時、O<sub>3</sub> 減少も増幅されることがわかる。今回のこの実験結果は通常考えられている塩素系の化学反応を加えた化学反応モデルでは再現できず(Cl 原子が O<sub>3</sub> とほぼ同程度存在する H<sub>2</sub>CO や CH<sub>3</sub>CHO との反応が速く、ClO<sub>x</sub> サイクルの連鎖が続かないため)、新たな O<sub>3</sub> 分解サイクルを考える必要がある。いずれにせよ、O<sub>3</sub> 濃度を減衰させるにはサブ ppm というかなり高濃度の Cl<sub>2</sub> が必要であることがわかった。

Br<sub>2</sub> および I<sub>2</sub> 系についても同様の実験を行った。Br<sub>2</sub> および I<sub>2</sub> の場合いずれの系でも、O<sub>3</sub> 濃度の減少は [X]<sub>2</sub> ~ 10ppb (X=Br, I) 程度の濃度レベルの X<sub>2</sub> を反応系に導入することで観測された。この Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub> 濃度は Cl<sub>2</sub> の 1/10 以下であり、Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub> が Cl<sub>2</sub> に比べてオゾン分解に対しより効果的であることがわかる。Br<sub>2</sub> および I<sub>2</sub> の系についても実測の O<sub>3</sub> 濃度の時間変化は Cl<sub>2</sub> 系と同じ様に従来のモデル計算とは一致しない。現在、実験結果を再現する反応モデルを考案中である。

本研究から光化学オゾンに対しハロゲン分子の共存はオゾン濃度の減少を引き起こすことが明らかとなった。しかしながら O<sub>3</sub> 分解を引き起こすには塩素の場合にはサブ ppm、臭素、ヨウ素の場合には 10ppb 程度の量のハロゲンが必要であり、現実大気においてはこのような高濃度では

ハロゲンは存在していない。実験は高  $\text{NO}_x$  濃度レベルで行っており、今後は海洋大気でいわれているような低  $\text{NO}_x$  濃度条件でのハロゲンの光化学オゾンに対する影響を見積る必要がある。

### 3. 全体的考察と今後の課題

本研究全体を通じて判明した事実とその評価および今後の課題は以下である。

1. 海洋上の有機ハロゲンに関しては、ブルモホルム、ヨウ化メチルとも広い海域で発生していることが判明したが、そのグローバルな発生量の見積りがなされていない。またこれらの有機ハロゲン化合物が海洋大気中でいかなる反応をし、対流圏オゾンそのものにどんなインパクトを与えるかの評価が今後の課題である。すなわち例えば  $\text{CH}_3\text{I}$  は光で解離し、 $\text{CH}_3$  と  $\text{I}$  になるが、 $\text{CH}_3$  はオゾン生成に、 $\text{I}$  はオゾン破壊に寄与するとすると、全体としてはどんなインパクトになるのか。この場合、大気中の  $\text{NO}_x$  も反応全体に影響を与えるので評価は微妙である。
2. 海洋上の無機臭素に関しては、ガス状臭素がエアロゾル中よりはるかに多量であること、昼間の濃度が夜間の 2-6 倍と高いこと、季節的には冬季の濃度が高いことが示された。ガス状無機臭素の主成分が何であるのか（例えば  $\text{Br}_2$  なのか  $\text{HOBr}$  なのか）現在のところ不明であり、その主成分の同定は今後の重要な課題である。また、昼間の濃度が夜間に比べて高いが、通常オゾン濃度は海上では日変化が少ないことを合せて考えると、これらの無機臭素が洋上の対流圏オゾンに果してインパクトを与えているのかどうか疑問が持たれる。また季節変動に関しても冬季の濃度が高いがその理由の解明も重要であり、今後に残された。ガス状無機臭素に関してはこれまで研究が少なく、本研究は極めてユニークな研究である。
3. 海塩表面上の不均一反応に関しては、オゾンと海塩粒子の反応で  $\text{Br}_2$  が放出される反応が見出された。この反応は海洋上のガス状無機臭素のソースの一つとして極めて重要と考えられる。この研究を行っているグループはこの反応で放出された臭素が洋上の低濃度オゾンの出現と関わっていると考えている。
4. 光化学オゾンに対するハロゲン添加効果実験（光化学チャンバー）では、オゾン破壊に対するハロゲンのインパクトは比較的少ないという結果を示した。但し実験は高濃度炭化水素、 $\text{NO}_x$  の条件で行われたものであり、これをもってハロゲンの効果を云々することはできない。全体としては化学反応モデルで考えるのが妥当であるが、本研究の結果は未だ反応モデルとの一致を見ていない。今後の課題である。

全体としては洋上ハロゲンが洋上オゾンに対してインパクトありと考える結果と、インパクトは少ないと考える結果が出ている。この問題に対して答を出すためには、洋上大気の測定（特に炭化水素、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{O}_3$ 、ハロゲン化合物）とその結果の化学反応モデルによる解析が必要となる。

### 4 参考文献

1. 1) D. Kley, P. J. Crutzen, H. G. J. Smit, H. Vomel, S. J. Oltmans, H. Grossel, V. Ramanathan, *Science*, **274**, 230(1996)
2. 1) Y. Yokouchi et al., *J. Geophys. Res.*, **102**(D7) 8805 (1997)  
2) H.-J. Li et al., *Atmos. Environ*, **33**, 1881 (1999)  
3) Y. Yokouchi et al., *Atmos. Environ*, **30**, 1723 (1996)

- 4) R.M.Moore, O.C.Zafiriou, J. Geophys. Res., 99(D8), 16415 (1994)  
 5) S.Solomon, R.R.Garcia, A.R.Ravishankara, J. Geophys. Res., 99(D10), 20491 (1994)  
 6) B.Bonsang et al., Geophys. Res. Lett., 19, 1129 (1992)

[研究発表の状況]

2. 1

(1) 口頭発表

- ①李紅軍・横内陽子・秋元肇：第3回大気化学討論会 (1997)

"Distribution of selected volatile halocarbons over the ocean: Western Pacific Southern Ocean-Indian Ocean"

- ②横内陽子・野尻幸宏・藤沼康実：第4回大気化学討論会 (1998)

「北半球における大気中ハロゲン化メチルの分布と変動」

- ③横内陽子・町田敏暢・青木周二：第21回極域気水圏シンポジウム (1998)

「南太平洋上の大気中生物起源有機化合物の測定」

(2) 論文発表

- ① Yokouchi, H.-J.Li, T.Machida, S.Aoki, H.Akimoto : J. Geophys. Res., 104(D7) 8067-8076 (1999)

"Isoprene in the marine boundary layer (Southeast Asian Sea, eastern Indian Ocean, and Southern Ocean): Comparison with dimethyl sulfide and bromoform"

2. 3

(1) 口頭発表

- ① 廣川 淳・尾中一哉・梶井克純・秋元 肇：第2回化学反応討論会 (1996)

「オゾンと海塩粒子との不均一化学反応」

- ② H. Akimoto, K. Onaka, J. Hirokawa, and Y. Kajii, 1996 Western Pacific Geophysics Meeting, Brisbane, Australia (1996)

"Formation of bromine in the heterogeneous reaction of NaBr with ozone."

- ③持田陸宏・秋元 肇・M. Rossi：日本化学会第74春季年会 (1998)

「室温における HOBr ガスの固体アルカリハライド上での不均一反応」

- ④ 廣川 淳・尾中一哉・梶井克純・秋元 肇：第4回化学反応討論会 (1998)

「海塩粒子とオゾンとの不均一化学反応による臭素の生成」

- ⑤持田陸宏・廣川 淳・梶井克純・秋元 肇・M. J. Rossi：第4回化学反応討論会 (1998)

「クヌーセンセルリアクターを用いた海塩粒子状における不均一反応の研究」

- ⑥持田陸宏・廣川 淳・梶井克純・秋元 肇：第9回大気化学シンポジウム (1999)

「海塩粒子上におけるオゾンの不均一反応による Br<sub>2</sub> 放出」

- ⑦持田陸宏・廣川 淳・梶井克純・秋元 肇：日本化学会第76春季年会 (1999)

「海塩粒子状における Cl<sub>2</sub> の不均一ハロゲン交換反応」

(2) 誌上発表

- ① Mochida M., H. Akimoto, H. Van den Bergh, and M. J. Rossi : J. Phys. Chem. A, 102, 4819-4828 (1998)

"Heterogeneous kinetics of the uptake of HOBr on solid alkali metal halides at ambient temperature."

- ② Hirokawa, J., K. Onaka, Y. Kajii, and H. Akimoto : *Geophys. Res. Lett.*, 25, 2449-2452 (1998)  
"Heterogeneous processes involving sodium halide particles and ozone : Molecular bromine release in the marine boundary layer in the absence of nitrogen oxides."
- ③ Mochida M., J. Hirokawa, Y. Kajii, and H. Akimoto : *Geophys. Res. Lett.*, 25, 3927-3930 (1998)  
"Heterogeneous reaction of Cl<sub>2</sub> with sea salts at ambient temperature: Implications for halogen exchange in the atmosphere."
- ④ M. Mochida, J. Hirokawa, and H. Akimoto : (Submitted).  
"Unexpectedly large uptake of O<sub>3</sub> with sea salts and their Br<sub>2</sub> formation."

2. 4

(1) 口頭発表

- ①猪俣 敏・ブリディエ イザベル・古林 仁・鷺田伸明：日本化学会第 72 春季年会 (1997)  
「CH<sub>2</sub>CFO ラジカルのレーザー誘起蛍光スペクトル(1)基底状態の構造解析」
- ②古林 仁・ブリディエ イザベル・猪俣 敏・鷺田伸明：日本化学会第 72 春季年会 (1997)  
「CH<sub>2</sub>CFO ラジカルのレーザー誘起蛍光スペクトル(2)励起状態の構造解析」
- ③鷺田伸明：日本化学会第 71 春季年会 (1996)  
「気相フリーラジカルの酸化反応と大気化学」
- ④鷺田伸明：第 11 回「大学と科学」公開シンポジウム (1996)  
「大気環境の鍵：フリーラジカル」
- ⑤猪俣 敏・ジルス レジス・奥貫幸夫・鷺田伸明：日本化学会第 74 春季年会 (1998)  
「Cyclohexenyl ラジカル、酸素分子と cyclohexenylperoxy ラジカルの熱平衡の直接測定」
- ⑥ジルス レジス・猪俣 敏・奥貫幸夫・鷺田伸明：第 13 回化学反応討論会 (1997)  
「3-cyclohexenyl ラジカルと酸素分子の反応における熱平衡」
- ⑦猪俣 敏・古林 仁・ブリディエ イザベル・鷺田伸明：第 13 回化学反応討論会 (1997)  
「C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ClO ラジカルのレーザー誘起蛍光スペクトル」
- ⑧ R. Zils, S. Inomata, Y. Okunuki, T. Imamura, N. Washida : *Simp. New Aspects Photochem. & React. Dyn.* (1997)  
"Direct Observation of the equilibrium between cyclohexenyl radicals, O<sub>2</sub>, and cyclohexenylperoxy radicals."
- ⑨ジルス レジス・奥貫幸夫・鷺田伸明：第 3 回大気化学討論会 (1997)  
「芳香族炭化水素の OH 付加体(adduct)と O<sub>2</sub> の反応に関する速度論的考察」
- ⑩古林 仁・猪俣 敏・鷺田伸明・山口 真：日本化学会第 74 春季年会 (1998)  
「CD<sub>2</sub>CFO ラジカルのレーザー誘起蛍光スペクトル」
- ⑪古林 仁・猪俣 敏・ブリディエ イザベル・鷺田伸明：第 13 回化学反応討論会 (1997)  
「CHFCF<sub>2</sub>+O(<sup>1</sup>P)の反応生成物のレーザー誘起蛍光スペクトル」
- ⑫鷺田伸明・古林 仁・猪俣 敏：日本化学会第 74 春季年会 (1998)  
「アセトンの 193nm 光分解と CH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub> ラジカルのレーザー誘起蛍光スペクトル」
- ⑬ N. Washida, M. Funabayashi, I. Bridier : *XVIIIth Int. Conf. Photochem.* (1997)  
"Laser-induced fluorescence of halogenated vinyloxy radicals produced in reactions of halogenated ethylene with atomic oxygen."

- ⑭今村隆史・ジルス レジス・鷺田伸明：第 8 回大気化学シンポジウム (1998)  
「対流圏光化学オゾンに対するハロゲン分子添加効果に関する実験的研究」
- ⑮鷺田伸明・古林 仁・猪俣 敏：第 14 回化学反応討論会 (1998)  
「メチル置換型ピノキシラジカルのレーザー誘起蛍光スペクトルと酸素原子とオレフィン類の反応に関する新しい知見」
- ⑯猪俣 敏・ジルス レジス・鷺田伸明：第 14 回化学反応討論会 (1998)  
「ペンタジェニルラジカルと酸素分子の反応における熱平衡」
- ⑰猪俣 敏・古林 仁・今村隆史・鷺田伸明：日本化学会第 76 春季年会 (1999)  
「アセトンの 193nm 光分解における H 原子放出過程」
- ⑱鷺田伸明・猪俣 敏・古林 仁：分子構造総合討論会 (1998)  
「9 種の置換型ピノキシラジカルのレーザー誘起蛍光と置換基がスペクトルに与える効果」  
(2) 論文発表
- ① M. Furubayashi, I. Bridier, S. Inomata, N. Washida, K. Yamashita : J. Chem. Phys., 106, 6302 (1997)  
"Laser-induced fluorescence of the CH<sub>2</sub>CFO radical."
- ② N. Washida, M. Furubayashi, T. Imamura, I. Bridier, A. Miyoshi : J. Chem. Phys., 107, 6998 (1997)  
"Laser-induced fluorescence of radicals produced in reactions of halogenated ethylenes with atomic oxygen."
- ③ R. Zils, S. Inomata, Y. Okunuki, N. Washida : Chem. Phys., 231, 308 (1998)  
"Direct observation of the equilibrium between cyclohexenyl radicals, O<sub>2</sub>, and cyclohexenylperoxy radicals."
- ④ N. Washida, R. Zils, T. Imamura : Global Atmos. Chem., 112 (1998)  
"Photochemistry of acetone in the 180-220nm region."
- ⑤ N. Washida, S. Inomata, M. Furubayashi : J. Phys. Chem. A, 102, 7924 (1998)  
"Laser-induced Fluorescence of methyl substituted vinoxy radicals and reactions of oxygen atoms with olefins."
- ⑥ N. Washida, S. Inomata, M. Furubayashi : 15th Int. Symp. Gas Kinetics Book Abstracts, 69, (1998)  
"Laser-induced Fluorescence of methyl substituted vinoxy radicals and reactions of oxygen atoms with olefins."
- ⑦ M. Yamaguchi, M. Furubayashi, S. Inomata, N. Washida : Chem. Phys. Lett., 298, 93 (1998)  
"Analysis of laser-induced fluorescence spectra of the B(<sup>2</sup>A<sup>-</sup>)-X(<sup>2</sup>A<sup>-</sup>) transition with calculated Frank-Condon factors of CH<sub>2</sub>CFO"
- ⑧ M. Katesu, H. Bandow, N. Takenaka, Y. Maeda, N. Washida : Int. J. Chem. Kinet., 29, 933 (1997)  
"Kinetic measurements of methyl and ethyl nitrate reactions with OH radicals."
- ⑨鷺田伸明：日本化学会誌、11、921 (1996)  
「フリーラジカル反応と大気の化学」
- ⑩今村隆史：日本醫事新報、3889、115 (1998)  
「光化学スモッグの発生状況」
- ⑪今村隆史：化学と工業、52、54 (1999)  
「上部対流圏での大気酸化能と O<sub>3</sub> 生成効率」