

# 地球規模大気質変動に関する予備的研究

A Review on Studies of the Global Scale Air Quality Perturbation

大喜多 敏一 編

Edited by Toshiichi OKITA

大気環境部

Atmospheric Environment Division

環境庁 国立公害研究所

THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

## 序

現在世界的な人口増加とそれに伴う開発行為の増大、エネルギー使用の増加により地球規模の環境問題が重要さを増してきた。森林の急激な伐採とそれに伴う砂漠化の問題等もあるが、大気は地球を取り巻いており、例えば偏西風は約10日間で地球を一周し、汚染物を地球全体にばらまくということからも分かるように、大気において地球規模環境問題が最も顕現しやすい。

既に炭酸ガス、メタン等のガスの増加による地球の気候の変化、フロン、亜酸化窒素等の増加による成層圏のオゾンの破壊とそれに基づく紫外線の増加、酸性雨、北極圏の汚染などが指摘されている。

特に最近、例えば熱帯林の伐採、焼畑の拡大、大陸棚の開発、砂漠化等により、生物圏を痛めつけることにより、ガスやエアロゾルの発生や沈着除去に大きな変化が生じつつあるのではなからうかという危ぐがもたれつつある。これらの疑問を解決するためには、私達は従来の人工源だけでなく、自然源、生態系を含めた大気環境問題に取り組まねばならない。

このような観点にたち本研究所では大気環境部、計測技術部、生物環境部の共同で“地球規模の大気質変動に関する予備的研究”が特別経常研究として昭和59、60年度に行われた。本研究では以上の問題に対する研究員の知識の向上と研究目標の設定を図るため、セミナーを12回、シンポジウムを1回開催した。本報告書はセミナーでの講演の内容を骨子にした原稿を編集したものである。

本報告書には全部で23篇のレビューが納められているが、更にこれらのレビューに基づき将来の地球規模大気環境問題を探り、研究方向を決定する努力がなされた。したがって本報告書は本研究所の研究員のみならず、今後地球規模大気環境の研究を志す者にとってよい参考書となるものと期待している。

本報告書には含まれていないが、セミナーにおいて環境庁長官官房国際課田島哲也課長にも“地球規模環境問題をめぐる国際会議の動向”と題する講演をお願いした。あわせて深甚の謝意を述べたい。

1986年11月

国立公害研究所

所 長 江 上 信 雄

## 目 次

Abstract .....	1
概 要 .....	2
I 研究の意義と概要 .....	3
大喜多敏一	
II 報 文	
A. 大気中の物質循環	
1. 地球規模の対流圏大気化学 ——メタン・CO 問題を例として—— .....	17
秋元 盛	
2. 地球規模環境大気中における炭化水素の動態 .....	31
酒巻史郎	
3. 地球上におけるエチレンの放出と吸収について .....	43
沢田信一・戸塚 績	
4. 大気圏における窒素化合物の循環 .....	59
大喜多敏一	
5. グローバルスケールにおける対流圏オゾンの動態 .....	79
溝口次夫	
6. 地球規模の硫黄サイクルにおける生物の役割 .....	93
戸塚 績	
7. 大気環境中の有機金属化合物 .....	109
向井人史	
B. エアロゾル	
1. 大気中の無機エアロゾル( $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ ) .....	121
村野健太郎	
2. 対流圏の有機エアロゾル .....	133
泉 克幸	
3. 環境大気中の黒色炭素粒子について .....	149
水落元之	

4. 砂漠起源エアロゾルの輸送と放射特性 .....	161
中根英昭・笹野泰弘	
5. エルチチョン火山噴火が成層圏エアロゾル層に及ぼした影響 .....	171
林田佐智子	
6. 地表面からの粒子の飛散 .....	189
金谷 健	
7. 極地域の雪氷中の微量元素濃度について .....	197
安部喜也・西川雅高	
<b>C. 大気中の物質変換</b>	
1. 硫黄化合物の放出と大気中での酸化反応 .....	215
高山史郎	
2. 簡単な分子の光化学初期過程の研究 .....	233
鷺田伸明	
3. 成層圏における硫黄化合物の化学反応 .....	249
坂東 博	
4. 雲の化学 .....	271
内山政弘	
5. 雲物理過程と降水への物質の取り込み機構 .....	283
大喜多敏一	
<b>D. 大気物質の計測</b>	
1. 大気中のラジカル計測 .....	297
井上 元	
2. レーザーレーダーによる地球規模大気環境の観測 .....	319
清水 浩	
3. 対流圏NO <sub>x</sub> の化学と計測法 .....	335
杉本伸夫	
4. 衛星搭載型センサーによる大気温度及び成分の測定 .....	349
竹内延夫	

## CONTENTS

Abstract .....	1
I Outline and Significance of the Studies Compiled in this Volume.....	3
T. OKITA	
II Papers	
A. Circulation of Atmospheric Species	
1. Global Tropospheric Chemistry	
—Issue of Methane and CO Increase— .....	17
H. AKIMOTO	
2. Hydrocarbons in the Global Troposphere.....	31
F. SAKAMAKI	
3. Natural and Anthropogenic Sources and Fate of Atmospheric Ethylene .....	43
S. SAWADA and T. TOTSUKA	
4. Circulation of Nitrogenous Compounds in the Atmosphere .....	59
T. OKITA	
5. The Behavior of Tropospheric Ozone on Global Scale.....	79
T. MIZOGUCHI	
6. Role of Terrestrial Vegetations on Global Cycle of Sulfur.....	93
T. TOTSUKA	
7. Organo-metallic Compounds in the Atmosphere .....	109
H. MUKAI	
B. Aerosols	
1. Inorganic Composition ( $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ ) of Atmospheric Aerosol .....	121
K. MURANO	
2. Particulate Organic Material in the Global Troposphere.....	133
K. IZUMI	
3. The Particulate Black Carbon in the Atmosphere.....	149
M. MIZUOCHI	
4. Transport and Radiative Characteristics of Desert Aerosols .....	161

H. NAKANE and Y. SASANO

5. The Effects of the El Chichón Eruption on the Stratospheric Aerosol Layer .....171  
S. HAYASHIDA
6. Particle Re-entrainment from Ground Surface .....189  
K. KANAYA
7. Trace Element Concentrations in Snow and Ice in Polar Region .....197  
Y. AMBE and M. NISHIKAWA

### C. Transformation of Atmospheric Species

1. Emission and Atmospheric Oxidation Reaction of Sulfur Compounds.....215  
S. HATAKEYAMA
2. VUV Photochemistry of Simple Molecules .....233  
N. WASHIDA
3. Chemical Reactions of Sulfur Compounds in the Stratosphere .....249  
H. BANDOW
4. Chemistry in Cloud .....271  
M. UTIYAMA
5. Cloud Physical Processes and Incorporation of Pollutants into Precipitation .....283  
T. OKITA

### D. Measurement of Atmospheric Species

1. Measurements of Radical Concentration in the Stratosphere.....297  
G. INOUE
2. Lidar Measurements of the Global Scale Atmosphere .....319  
H. SHIMIZU
3. Measurement Techniques for NO<sub>x</sub> in the Troposphere .....335  
N. SUGIMOTO
4. Measurements of the Atmospheric Temperature, Aerosol and Trace Gases  
by Satellite Sensors .....349  
N. TAKEUCHI

## Abstract

In 1984 to 1986 seminars were held on global atmospheric problems due to perturbation of atmospheric constituents with the cooperation of Divisions of Atmospheric Environment, Physics and Chemistry, Environmental Biology, and Engineering. This report is a collection of the papers presented at the seminars. The major contents of the papers are grouped into the circulation of the species in the atmosphere, aerosols, the transformation of the species in the atmosphere and the measurements of the species. In the summary of this report the results of the studies of the circulation of  $O_3$ , sulfurous compounds, nitrogeneous compounds, carbonaceous compounds including  $CH_4$ , non-methane hydrocarbons and CO, aerosols and their components, and metals are reviewed with reference to the inherent problems of emission, transportation, distribution, and deposition of the species. In particular, the uncertainties in the evaluation of the strength of natural sources, the greenhouse effect of gaseous components such as  $CO_2$ ,  $CH_4$ , and halocarbons, acid rain and measurements of trace concentrations of atmospheric species are examined in more detail.

On the basis of these surveys the important subjects to be studies in the future are proposed as follows : the behavior of gases responsible for global greenhouse effect, the radiation transmission characteristics of atmospheric species, the strength of natural sources, the transport and distribution of atmospheric species, the photochemical reactions in remote atmosphere, gas to particle conversion, the transport of desert aerosol, the mechanism of formation of acid precipitation, cloud-aerosol-radiation interaction, the long-range transport of chemical substances and heavy metals, the development of measurement techniques of atmospheric species, and the development of atmospheric species circulation model.

Finally the necessity of the international cooperation in the study of global atmospheric environment is stressed.

## 概 要

昭和59, 60年度に大気環境部, 計測技術部, 生物環境部, 技術部共同の大気環境問題セミナーを開催したが, 本研究報告はセミナーの各演者の講演内容を骨子として記載された論文を取録したものである。取録論文は大気中の物質循環, エアロゾル, 大気中の物質変換, 大気物質の計測を中心として記載され, 各テーマにつき著者の研究結果を中心として研究の現状を総説し, 今後の研究課題を提示した。

研究の概要においては, 以上の論文の内容をオゾン, 硫黄化合物, 窒素化合物, メタン・非メタン炭化水素・一酸化炭素, エアロゾル及びその成分, 微量金属の各成分に分けて, それぞれの循環及びそれに関連した変換, 輸送, 分布, 沈着等の研究上の問題点を指摘した。特に重要な問題である自然発生源の定量化,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , ハロカーボン等を含めた微量気体の温室効果, 酸性雨, 大気中の微量成分の測定について項を起こしてまとめた。

以上の調査に基づき, 今後の主要な研究課題として, 温室効果に関係するガスの挙動, 大気中物質の放射伝達特性, 自然発生源強度の決定, 物質の輸送・分布, バックグラウンド大気中の光化学反応, ガスよりエアロゾルへの変換, 砂漠エアロゾルの輸送, 酸性雨生成機構, エアロゾルの雲への効果, 化学物質や重金属の長距離輸送, 大気計測手法の開発, 大気質循環モデル開発を提案した。

最後に地球規模大気環境研究における国際協力の必要性を述べた。



# I

## 研究の意義と概要

### Outline and Significance of the Studies Compiled in this Volume

大喜多敏一<sup>1</sup>

Toshiichi OKITA<sup>1</sup>

#### 1 地球規模大気質変動の研究の意義

人間の活動に伴って各種の廃棄物が出ることはいうまでもないが、その中固型廃棄物や液体廃棄物は比較的発生源の近傍での汚染が目につき、社会問題になることが多い。しかし大気中へ廃棄されるガス状、粒子状物質は、例えば煙突を高くしてその近傍の汚染を防止することはできても、それらが遠隔地に輸送され、更に大気中に蓄積する可能性がある。又大気中より除去される物質でも発生源より遠く離れた地域に沈着し、生態系に影響を与える恐れがある。

地球規模の汚染について3種の型がある。第一は土壌・水・植物へほとんど吸収されないため、あるいは成層圏・対流圏内での化学反応により他物質に変化しても、変換速度が発生速度より小さいと蓄積されるものである。この種の物質にはフロン等の含ハロゲン炭化水素、メタン(CH<sub>4</sub>)、亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O)等がある。二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)は水・植物に吸収されるが、吸収量以上に発生量が多いので同じく蓄積される。以上の物質は大気中に拡散するため人体に影響しない程度にまで十分に拡散希釈されるが、温室効果を生じ、気候等に影響を与える恐れがある。

第二の型として乾性、湿性沈着により比較的早く大気中より土壌・水・植物等の生態系に沈着するが、生態系内において、更に植物等の摂取によりヒトや動物内に移動する可能性のあるものがある。二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)や窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)が酸化して生じた硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、硝酸(HNO<sub>3</sub>)が地表に降下するために生ずる酸性雨がこの型の汚染物が惹起する現在の最大の環境問題となっている。

第三にエアロゾルは第一の型のガスのように大気中における蓄積は考えられないが、かなり長く滞在する可能性がある。特に成層圏内の微小エアロゾルは1~2年間成層圏に滞在することが特に火山爆発の後に観測され、そのため地球の放射環境ひいては気候に影響を与える。最近地球の砂漠化が目目されているが、サハラ砂漠の砂じんが北米、欧州に、タクラマカン、ゴビ砂漠の砂じんが日本を經由してハワイやアラスカに長距離輸送され、途中で多量の降じんをもたらし、

---

1. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

ひどいときには呼吸器疾患を惹起すると共に放射収支に影響を与える恐れがある。又、この砂じんにくっついて微生物も輸送される可能性がある。

対流圏においても降水の少ない地域では  $1\ \mu\text{m}$  以下の微小粒子は長く空气中に滞留する。その一例として北極圏の汚染がある。欧州やソ連より北極域に輸送された炭素粒子や硫酸粒子が極域の空気を汚染し、この地域の放射収支に大きな影響を与える恐れがある。又広域にわたり視程を悪化させる。これらのサブミクロン粒子には直接燃焼や工業等の人工源より放出されるものもあるが、かなりの微粒子が  $\text{SO}_2$ 、二酸化炭素 ( $\text{NO}_2$ )、炭化水素等の大気中の光化学反応等の反応により硫酸塩 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 粒子、硝酸塩 ( $\text{NO}_3^-$ ) 粒子、有機エアロゾルとして生成される。これらの微小粒子の前駆気体は人工源、自然源の両者からの発生が挙げられる。

大気汚染の歴史をみると次第に小地域の汚染問題より広域の問題へと進行していることが分かる(といて決して小規模問題が無視できるということではないが)。工業化や自動車利用が開発途上国に拡大しており、先進工業国では脱工業化を目指しているといっても電気、自動車、暖房等のエネルギーは低下するものと思えない。開発途上国では更に人口の急増があり、それに対応するための森林の伐採、焼却、土地の荒廃又は改変、施肥の増加等より発生するガス、エアロゾルの増加を考えねばならない。特に今まで余り注目されなかった東アジアにおける我が国周辺国での工業化が急ピッチで進んでいるので、我々としてはその点にも配慮しなければならない。

海洋と大気間の物質交換に対する人間の関与については、 $\text{CO}_2$  問題を除きほとんど研究がなされていないが、例えば中井<sup>1)</sup> はなぎさにおける硫化水素の発生はのり養殖に基づく海水中の有機物含量に比例するという結果を得ている。

以上を総合すると、従来の工業型、都市型汚染だけでなく、人口増大と関連した土地の改変、農牧地の増大等が地球の大気にどのような影響を与え、その結果、地球環境がどのような変化を受けるか事前評価をすべき段階にきているものと思われる。

これらの事情を Lovelock は "Gaia" の思想<sup>2)</sup> にまとめた。すなわち地球の大気は兄弟惑星である金星、火星の大気と比較して非常にユニークな組成をもっているが、主成分ガスである  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  も含めて多くのガスが生物圏を介して生成されたものであり、生物が存在しなければ地球も金星や火星と同じガス成分を示すようになったはずである。したがって最近のように生物圏を痛めつけることにより大気圏のガス、エアロゾル成分に大きな変化を与えるのではなからうかとの危ぐを述べている。

現在、米国では以上の観点も含めて Global Tropospheric Chemistry の計画が練られているが、我が国でもこれに対して研究協力していく必要があろう。

国立公害研究所では今まで光化学大気汚染、遠隔計測、大気中の物質輸送と拡散、汚染物モニタリング、植物と大気汚染物の関係等について研究を行ってきたが、広域特に地球規模の問題の研究では従来と異なった手法や考え方を必要とする。

地球規模の大気中の物質循環の概略は図 1 のごとく示される。したがって大気中の物質の輸

送、変換機構と共に、物質の沈着機構についても知る必要がある。又、発生源としては従来研究されてきた人工源と共に、自然源や人間活動による土地の改変に伴う発生源の変化も考慮しなければならない。地球規模大気汚染の研究の主眼点は、人間活動に基づく汚染物質発生源の変化がその物質や他の物質の大気中濃度にどのような変化を与えるか、又、その濃度変化が大気状態やその他の環境にどのようなフィードバックを与えるかを知ることにあるだろう。

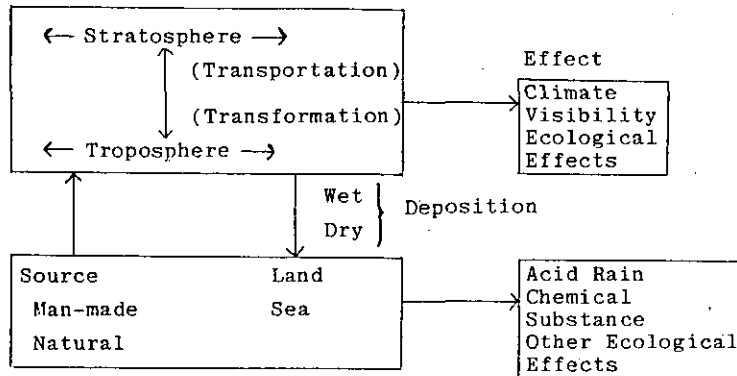


図1 地球大気中の物質循環と影響の略図

以上の経過を踏まえて、大気環境部、計測技術部、生物環境部の共同で“地球規模の大気質変動に関する予備的研究”が特別経常研究として昭和59、60年度に行われた。本研究では以上の問題に対する研究員の知識の向上と研究目標の設定を図るため、セミナーを12回、シンポジウムを1回開催した。本研究報告はセミナーの演者が各人の報告をまとめ加筆したものである。

なお昭和60年1月17～18日に開催した地球規模大気環境問題シンポジウムの内容については、文献3)を参照されたい。

## 2 研究成果の概要

本研究報告は第1章でも述べた地球規模大気環境問題セミナーでの研究発表に各演者が加筆したものであって、大まかに大気中の物質循環、エアロゾル、大気中の物質変換、大気物質の計測に分けた。しかし各論文の内容は必ずしもこの分類のように分けられるものでもなく、また、概要では読者が理解しやすいように次のような項目別に記載した。

- (1) オゾン
- (2) 硫黄化合物
- (3) 窒素化合物
- (4) メタン、非メタン炭化水素、一酸化炭素
- (5) エアロゾル
- (6) 金属成分

- (7) 自然発生源
- (8) 温室効果
- (9) 酸性雨
- (10) 大気中の微量成分の測定

なお記載には大気環境問題シンポジウム報告書<sup>3)</sup>も参照した。

## 2.1 オゾン(O<sub>3</sub>) (A-5)

フロン(CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CCl<sub>3</sub>F)の増加に伴い成層圏のO<sub>3</sub>が減少するとMolinaら<sup>4)</sup>が警告して後、多くの研究が行われ、その結果上部成層圏のO<sub>3</sub>はかなり減少するが、下部成層圏や上部対流圏では逆に増加が予想され、その結果将来のO<sub>3</sub>の減少は全体として3~5%といわれている。他方下部成層圏の全ハロカーボン濃度がNO<sub>x</sub>濃度を上回ると下部成層圏でもO<sub>3</sub>が減少するという予想もある。

亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O)が成層圏O<sub>3</sub>の将来に及ぼす効果の判定については、N<sub>2</sub>Oの発生量や濃度の長期的データを必要とする。特に窒素肥料施用量の増加等で土壌より発生するN<sub>2</sub>Oの量が増加すると言われているが、そのような傾向を把握するにはもう少しデータの蓄積が必要である(A-1, A-4)。

対流圏のO<sub>3</sub>は成層圏からの降下と対流圏での生成の両者が主要な源と考えられる。前者についてはジェット気流に伴い前線後面への下降流や寒冷前線を背後に控えた高気圧の後面での下降、あるいは圏界面を経由した拡散等が径路として指摘される。後者については大都市の風下数百kmまでの移流が観測されている。しかしO<sub>3</sub>濃度が日変化することもあって、より広域にわたる光化学大気汚染の影響ははっきりしない。この問題は光化学汚染の前駆物質である炭化水素やNO<sub>x</sub>の寿命に関連するだろう。したがって炭化水素やNO<sub>x</sub>の自然源が注目されるが、樹木等より発生するテルペンはほとんどO<sub>3</sub>生成には寄与しないと見積もられている<sup>5)</sup>。低級炭化水素は水圏や土壌からも発生する(A-2)。又、NOは土壌からも発生する(A-4)が、これらの自然源が地球規模光化学反応に及ぼす影響や、発生源強度及びその人間活動に伴う変動について解明しなければならない。又、都市域を含めてO<sub>3</sub>、NO<sub>x</sub>、炭化水素の広域的な分布を知る必要があらう。

米国NOAAのバックグラウンド測定所のあるPoint Barrowでは12~1月、Mauna Loaでは3~4月、Samoa及び南極では7月にO<sub>3</sub>の極大値が見られ、北半球の平均O<sub>3</sub>濃度は南半球の濃度よりも高い。これらを含めて対流圏O<sub>3</sub>の分布、その生成、消滅機構、各源の寄与率、O<sub>3</sub>の移流、下降機構も今後知るべき重要な情報である。

米国では人工衛星を用いて地球上のO<sub>3</sub>分布を調べている(D-4)が、これは主として成層圏での分布である。対流圏での分布を求めるには移動型のレーザーレーダー等(D-2)も有用であらう。

## 2.2 硫黄化合物 (B-5, C-1, C-3)

硫黄化合物には人工源、自然源の両発生源があるが、人工源からの二酸化硫黄( $\text{SO}_2$ )の発生量や大気中の挙動はかなり解明されてきた。特に $\text{SO}_2$ の均一気相反応はOHとの反応が主体であり、次いでCriegee中間体との反応が重要である。又、雲内等で行われる不均一反応については(C-4)未解明の部分が多いが、過酸化水素( $\text{H}_2\text{O}_2$ )等による反応が寄与しているものと思われる。いずれにしても $\text{SO}_2$ の大気中の寿命は1日程度(C-1)なので、 $\text{SO}_2$ としての分布は発生源よりそれ程広域に及ばないものと思われる。

しかし $\text{SO}_2$ が変換されて生じた硫酸あるいは硫酸塩( $\text{SO}_4^{2-}$ )粒子は一般にサブミクロン域の微小粒子なので、中々落下せず、著者等の観測によれば、降雨がなければ他の人工源の微小粒子と共に1,000km以上も輸送せられる<sup>9)</sup>。このような現象は北極圏汚染、欧州、北米の酸性雨問題でもみられ、グリーンランド氷中の $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度もそのために増加しつつあるというデータもある。これらの現象についてモデル計算<sup>10)</sup>もなされつつあるが、今後低開発地域も工業化されつつあるので、更に地球規模での $\text{SO}_4^{2-}$ 粒子の挙動と影響を解明する必要がある。

自然源からの硫黄化合物として硫化水素( $\text{H}_2\text{S}$ )やジメチルサルファイド(DMS)が生物活動により海洋や陸上より発生することが分かってきた(C-1<sup>1</sup>)。更にDMS等はOHと反応して $\text{SO}_2$ やメタンスルホン酸を生成することが分かった。海上の $\text{SO}_2$ の存在はこの機構で説明せられ、メタンスルホン酸は硫酸に変換するものと思われる。

火山噴火がなくとも成層圏に常時硫酸エアロゾルが存在することから、CrutzenはCOS、 $\text{CS}_2$ の重要性を指摘した(C-1)。両者とも生物活動により生成されるものと考えられているが、COS、 $\text{CS}_2$ の寿命は各々1.1年、10日と推定されており、又対流圏内ではCOSは約0.5ppbで同様、 $\text{CS}_2$ は上空程濃度が低下しているが、それらの発生源やOH等との反応を含めたシンク過程が完全に解明されていない。特にS、CS、SH、HSO、SOを含んだ反応経路や成層圏温度における反応速度定数の研究が必要であろう。

$\text{SO}_2$ の自然源の一つに火山がある。火山の大噴火時には多量の $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ を成層圏に舞い上げ、それが徐々に硫酸に変換せられ、1~2年にわたって硫酸粒子雲が成層圏に滞留するため地表に到達する太陽光を弱め、地表気温を低下させる。この過程は定性的にはかなり解明された。他方大噴火でなくとも多くの火山は常時 $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ を放出しており、全世界的には人工源の $\text{SO}_2$ より発生量は少ないと思われるが、我が国のような火山国ではその総発生量は人工源に匹敵すると考えられる<sup>11)</sup>。しかも火山の $\text{SO}_2$ は上部対流圏に流入すると思われるので、上部対流圏の大気化学にとって重要な成分であろうと思われる。自由大気中の $\text{SO}_2$ 濃度が大気境界層のそれよりも高い(C-1)というデータもある。

いずれにしても大気中の硫黄化合物の分布、発生源のデータは特に広域や上部対流圏について十分でない。

### 2.3 窒素化合物(A-4, B-1, D-3)

大気中の窒素化合物は $N_2O$ 、 $NO_x$ 、 $NH_3$ の三つの系列に分けることができる。 $N_2O$ は対流圏ではほとんど分解されず、成層圏でNOに変換せられ、成層圏の $NO_x$ 化学の先駆物質を供給する。成層圏の光化学でNOより $NO_2$ 、更に硝酸( $HNO_3$ )に変換される。対流圏でも同様な経路を通るものと思われる。成層圏での窒素酸化物の平均の高度分布はかなり明らかになったが、その緯度、時間変化データは不足している。いずれにしても $N_2O$ より導かれる成層圏の $NO_x$ 化学は成層圏 $O_3$ の消長に影響を与えるので、対流圏での $N_2O$ の長期的な濃度変動や発生源の調査と共に重要な研究課題である。

対流圏内の $NO_x$ の分布はかなり $O_3$ のそれに似通った点があり、すなわち地上源と共に $N_2O$ から供給せられ成層圏から降下する部分がある。対流圏におけるこれらのNO、 $NO_2$ 、 $HNO_3$ の分布データは断片的であって、今後炭化水素を含めた対流圏光化学反応機構を知る上に地球規模の統一されたデータが必要である。しかしバックグラウンド大気中の $NO_x$ 濃度は数ppbないし数百pptの範囲なので、特に低濃度の測定が要求される(D-3)。又、自然発生源としての土壌、雷からの発生強度の正確な推定値、あるいは $NO_x$ の循環モデルを必要とする。

アンモニア( $NH_3$ )は不完全燃焼と共に土壌等の微生物、動物のし尿等より発生するが、その発生源の知識が不完全である。 $NH_3$ は特に硫酸、硝酸を中和する作用があり、酸性雨で特に重要である。又、その酸化によって生ずる $NO_x$ への寄与度を知ることも必要である。又、 $NH_4^+$ 粒子成分やPANの広域的なデータも存在しない。

$NO_x$ の反応機構を探る上で重要な $NO_3$ 、 $N_2O_5$ の測定、又各種の $NO_x$ 反応の生成物の分布の測定も残された問題である。

### 2.4 メタン( $CH_4$ )、非メタン炭化水素(NMHC)、一酸化炭素(CO) (A-1, A-2)

現在大気中のメタン濃度が急激に増加している。過去27,000年前より300年前まで約0.7ppmであったのが、150年前より急増し始め、現在1.6ppmを超え、最近1.1%/yの速さで増加している。メタンは自然・農業生態系、動物の腸内発酵、バイオマス燃焼等より排出され、それらの発生源強度が増加したとも考えられるが、同時にメタンを酸化するOHの濃度が減少したためとも考えられる。例えばメタンの過去200年間の増加の70%は人為起源、30%はOHの減少によるものとする計算結果がある。

OHは大気中の掃除屋ともいわれるようにほとんどの気体と反応するが、特にメタン、NMHC、COの比較的高濃度のガスとも反応するためにその濃度が減少する。COは不完全燃焼やNMHCとOHとの反応によって生成するが、その大気中寿命が約1か月なので増加は目立たない。しかし主要な発生源のある北半球のCO濃度が南半球のそれより高いことより増加が予想される。いずれにしても2000年頃にはメタン濃度は2ppmに近づき、対流圏 $O_3$ 、 $N_2O$ 、ハロカーボン、 $CH_4$ による温室効果が $CO_2$ の効果に匹敵するようになると考えられる。

メタンに比較してNMHCの寿命は数週間ないし数か月なので、メタンのように蓄積性はないが、かなり広域に拡散し、OH濃度に影響したり、 $\text{NO}_x$ が共存すると光化学反応が進行するものと思われる。OHとの反応により主としてCOに変化する。NMHCの発生源は人為源以外に植物、土壌、海洋を含む水圏等が挙げられているが、各発生源よりどの種の炭化水素がどの程度放出されるかについて定量的なデータが見当たらない。したがって人為源の影響を把握することが困難である。しかし総NMHCの濃度は海上で1.5~15ppb、陸上で15~150ppbという平均濃度が求められており、緯度分布、高度分布も求められているが、各発生源からの炭化水素の寄与率を求める手法を開発する必要がある。なお有機エアロゾルは全炭化水素の数%であるといわれている(B-2)。

## 2.5 エアロゾル (B-1~B-6)

地球規模エアロゾルは成層圏エアロゾルと対流圏エアロゾルに分けて考えられる。

成層圏への物質循環はハドレー循環による赤道圏界面を経由するものと、火山の噴火によるものが主なものであろう。しかし前者で成層圏に直接運ばれるエアロゾルはごく少数であろう。又、火山噴火により多量の火山灰が成層圏に送り込まれるが、その大半は比較的早く成層圏より降下する。したがっていずれの場合にもエアロゾル生成先駆物質として最後に残るのはガス硫黄化合物であろう。硫黄化合物よりエアロゾルの生成される機構は2.2 硫黄化合物の項に記載されたが、その結果成層圏エアロゾルの主成分は硫酸粒子であって、その放射に与える機構は比較的単純であろう。

それに対して対流圏エアロゾルはその粒度分布、化学的性質、空間分布も多種多様であって、したがってその太陽放射に与える影響も複雑である。

特に放射等に大きな影響を与えるのは滞留時間の長いサブミクロン粒子及び砂漠じんであろう。前者としては3.2で述べた $\text{SO}_4^{2-}$ 粒子、有機粒子、元素状炭素粒子等である。 $\text{SO}_4^{2-}$ や有機粒子は透明なので太陽光を散乱するが、元素状炭素粒子や土壌粒子は太陽光を吸収するので、エアロゾルの太陽光との相互作用は複雑である。したがってエアロゾルの光学的性質、粒子の滞留時間の解明が要求される。

$\text{SO}_4^{2-}$ 粒子の先駆物質である $\text{SO}_2$ の人工源強度についてかなり正確なデータが得られ、元素状炭素粒子は森林火災等も含めればすべて人工源からとみなしてよいが、有機エアロゾルは人工源以外にも植物、水圏よりも発生し、又、土壌の舞い上りにも伴って大気中に混入する。更に人工、自然の炭化水素の変換したものもあり、これらの中から自然源、人工源によるものを選択する指標をまず求めることが必要だろう。

又、特に熱帯雨林、南極を含めたエアロゾルのバックグラウンド濃度、高度分布、季節変化、粒度分布、発生源キャラクタリゼーション等の調査が必要である。又、有機エアロゾルについては炭化水素やその酸化物からのエアロゾル収率についての知識も必要である。対流圏でのエアロ

ゾルの洗浄係数や湿性沈着(C-5)も考慮しなければならない。

現在エアロゾルと雲の構造の関係が重要な未知分野である。雲核数が増加すると雲粒数がそれに比例して増加するというデータもあるが、特に有機粒子の雲の生成、消滅過程に与える効果、又元素状炭素等の含まれた雲の放射特性の変化や土壌粒子の氷晶核への寄与についても今後の研究が待たれる。

エアロゾルの気候に対する影響は成層圏での火山性エアロゾルを除きそれほど注目されていないが、例えば砂漠エアロゾルの局地的に大気安定度の変化とそれに伴う大気循環、大気成分の移流・拡散、雲量の変化に与える効果を知る必要がある、これには放射、循環、雲物理過程の相互作用のモデルが必要である。又、その基礎となるエアロゾルの輸送経路、輸送機構、輸送量、鉛直分布等のデータを得ることが要望せられ、これには多波長レーザーレーダー、人工衛星、スペースシャトル等が有用である。

エルチヨン火山噴火で成層圏から落下した上部対流圏エアロゾルが大気循環を変え、エルニーニョ現象を惹起する原因となっているという説(B-5)もあり、今後大気循環に与えるエアロゾルの効果に注目したい。

なお以上の記載に含めてはいないが、地球規模的に重要と思われるエアロゾル成分には $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ がある。これらについては地球規模的なデータがほとんどないので、今後の研究に待たれる。

## 2.6 金属成分 (A-7, B-7)

A-7ではPb, Hg, As, Sn, Seを含む有機金属化合物の大気中濃度、発生源特に微生物による生成機構が記載されている。現在のごく微量な濃度では直接の人体影響はないかも知れないが、人類の金属使用の増加に伴って今後有機金属化合物が増えることも予想せられ、その点今後の予測と有機金属化合物による人体影響の評価が必要である。

B-7では南極での重金属等の調査結果が示されている。南極では多分エアロゾルの寿命が短いこともあって北半球等の人工汚染源の影響がみられないが、むしろ各大陸、海洋上での人工源の重金属の濃度やその長期的変動をモニターする必要がある。

なお(A-2)の表5にはDDT, PCB等の殺虫剤の遠隔地大気中の濃度を示したが約10~1000 pg/m<sup>3</sup>程度の濃度を示している。

## 2.7 自然発生源 (A-3, A-6, B-6)

地球規模の物質循環とそれに対する人工源の寄与の解析において、人工源以上に自然源の強度を決定するのが困難である。例えば全地球的メタン発生量について、Sheppard: 1210, Crutzen: 350, Khalilら: 550(Tg/y)の差がある(A-1)。N<sub>2</sub>O発生量について、Robinson: 554, Söderlund: 36~149(Tg/y)(A-4)、還元状態の硫黄化合物発生量ではEriksson: 280,



Möller : 70(TgS/y) というように幾つかの発生量の推定値の間に大差がある(1 Tg=10<sup>12</sup>g)。

以上のような自然発生源の推定には困難な点があり、B-6では米国での風食による発じん強度の推定法を追究したところ、その根拠があやふやであるという結果を得ている。しかし依田<sup>9)</sup>によれば陸上生態系からのCO<sub>2</sub>の発生量についての幾人かの研究者の推定結果がほぼ2 GtC/y(1 Gt=10<sup>9</sup>t)に収れんする。

本報告でもA-3では陸上生態系、水界生態系、人為源からのエチレンの発生量を推定し、生態系からの発生量が人為源からのそれよりも大きいという結果を得た。しかし他の方法で求められたシンク量の方が全発生量よりも大きいということも紹介している。又、A-6では陸上植物によるSO<sub>2</sub>吸収量、植生の根によるSO<sub>4</sub>・S吸収量、植生の全S量を推定したが、後二つの量は竹内らによる値とかなり異なった値を示している。

いずれにしても自然源からの発生量の推定は不完全なものであるので、今後の改善が必要である。更に今後は自然源といえども人間活動によって変革を受ける可能性があり(A-6)、砂漠化もその一例であるが、その点も考えて自然源を考えねばならない。

## 2.8 温室効果 (A-1)

CO<sub>2</sub>による温室効果は最も注目される場所である。CO<sub>2</sub>の増加に伴う地球の昇温について一次元ないし三次元モデルによる予測計算が多くなされているが、それらを総合すると、現在のCO<sub>2</sub>濃度が2倍<sup>9)</sup>になると、地球の平均気温が2~3℃上昇すると予想されている。

その他の微量ガスの昇温効果は次のようである。CH<sub>4</sub>は1970年より1980年にかけて0.18ppm増加し、それによる昇温は0.04℃である。現在のハロカーボン全濃度は約3 ppbであるが、1990年には4 ppb、2000年には5 ppbになるものと予想されている。濃度が1 ppb上昇すると、CCl<sub>3</sub>Fは0.15℃、CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>は0.13℃ずつ気温を上昇させる。N<sub>2</sub>Oの増加率は不明だが、N<sub>2</sub>O濃度が上昇すると、その分も温室効果に加えられる。

化石燃料燃焼により生じたCO<sub>2</sub>の約半分が大気中に蓄積されるが、残りの半分の行方がよく分からない。特に海洋の吸収速度が不明である。その点を解明するために大循環モデルを用いたCO<sub>2</sub>濃度解析が必要であり、精密なCO<sub>2</sub>濃度測定とモデルの組み合わせにより、CO<sub>2</sub>の発生源・シンクの分布を知ろうという試みがなされている。

その他の微量ガスについても、発生量の推移の正確な推定と共に、大気中でのOHラジカル等の反応機構の各種ガス濃度と与える影響を明らかにする必要がある。

これから発足しようとしている世界気候研究計画(WCRP)<sup>10)</sup>では、雲と放射の相互作用、雪氷地域、アルベド、各種の相互作用を正確に取り扱い、パラメータ化した気候モデルに取り組もうとしている。

なおCO<sub>2</sub>問題について本報告書では余り取り扱わなかったが、文献3)でかなり詳しく述べられているので、関心のある方はそれを参照されたい。

## 2.9 酸性雨 (C-4, C-5)

大気中に放出された $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ が大気中で硫酸、硝酸となり、それが降下して生態系の酸性化をもたらす。しかし地球規模で見れば $\text{N}_2\text{O}$ も $\text{NO}_x$ となり、フロンも塩化水素となる。又 $\text{COS}$ 、 $\text{CS}_2$ より生じた成層圏の硫酸もやがては降水と共に降下してくる。他方これを中和する $\text{NH}_3$ や砂漠じん等によるCa、Mg等のアルカリ成分が十分供給されるかどうか、又、地球規模の酸性降下物が生態系に正、負いずれの効果を与えるものであろうか。これは今後の各成分の地球規模の分布の調査と共に降下量調査により明らかにされるべきである。

酸性雨機構については対流雲、層状雲について降水機構を含めたモデル計算もなされるようになった。酸性雨について今後研究すべき項目として、酸性・アルカリ性物質の水平・垂直分布、雲中や雲底の気流分布、洗浄係数・洗浄比の詳細な決定、降水の統計処理法、降水中の亜硫酸、亜硝酸の酸化機構が挙げられる。又、降水に溶解して酸性化を促進する $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}_5$ 等の成分の測定法の開発も望まれる。

又、地域的な酸性雨を解明するには、酸性物質の生成、乾性・湿性沈着を含めた長距離輸送モデルの開発が必要である。

## 2.10 大気中の微量成分の測定 (B-1, C-2, D-1~D-4)

OHは反応性が高いため大気環境の表面に出ることはないが、CO、メタンを含めた炭化水素、NO、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 等の重要な多くの微量成分と反応し、大気中の掃除屋の役割をしている。しかし2.4にも述べたように、掃除すべき成分量が増加するにつれてOH濃度の減少が予想されている(A-1)。又、大気中にはOH以外にも $\text{HO}_2$ 、RO、 $\text{RO}_2$ 等の各種のラジカルが存在し、その濃度や各種成分との反応定数等を正確に知る必要があり、そのためのラジカル測定手法の開発が望まれる。

成層圏においては空気密度が低いため、かなりの微量成分の高度分布が分光法等で測定できるようになった。又気球を用いたin situ 観測もなされている。今後はこれらの観測が国際協力の下に連続的に行われ、成層圏の微量成分の挙動の全体像が明らかになることが期待される。

対流圏では成層圏と比較して濃度変動が大きいこと、空気密度が高く妨害成分が多いこと等のため、比較的高濃度地域を除き成分濃度の測定が遅れている。本報告では窒素酸化物を中心として測定の現状と将来が記載されているが、同様な開発が硫黄化合物、炭素化合物等についてもなされる必要がある。

又、地球規模の観測において遠隔計測が有力な手法を与えるものと思われる。遠隔計測の主力は人工衛星とレーザーレーダーであるが、米国では幾つかの観測衛星を挙げて主として成層圏の $\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_4$ 、エアロゾルの全地球的観測に成功している。我が国でも“おおぞら”が打ち上げられ、上記成分の測定を行っている。レーザーレーダーによりエアロゾル、雲、空気分子、 $\text{O}_3$ 、Na、Ca、 $\text{Ca}^+$ 、OH、 $\text{H}_2\text{O}$ 、風向、風速、気温の分布調査が行

われているが、今後調査成分の増加、感度の向上、移動可能性についても検討が行われるべきであろう。

C-2には真空紫外光を用いた $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{NH}_3$ 、ハロメタンの光解離反応が記載されている。成層圏における上記の物質の測定に用いた例もあり、成層圏より高層での光化学、ラジカル生成、分子の光化学過程の研究に重要である。

### 3 将来の研究課題

将来の研究課題について前章からも推察してもらえようが、問題の重要性等を考慮しつつ改めて研究課題を羅列した。

#### (1) 温室効果に関するガスの挙動

$\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、ハロカーボン等の長寿命ガスの発生源及び発生量、シンク及び消滅量の推定、 $\text{CO}$ や非メタン炭化水素等を含め、 $\text{OH}$ 等のラジカルを介した $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 等の大気中の反応・変換の研究

#### (2) ガス、エアロゾルによる大気放射伝達特性の変化の研究

(1)にも関連して、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_3$ 、ハロカーボン、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、エアロゾル等の量と組成の変化、放射伝達に対する効果、放射に基づく熱収支の変化が大気循環に与える効果の研究、特に対流圏エアロゾルの放射特性の決定

#### (3) 各種の生物的、非生物的発生源よりのガス、エアロゾルの発生強度の正確な決定

#### (4) 大気内の物質の輸送・分布の調査

対流圏、成層圏における $\text{O}_3$ 、硫黄化合物、窒素化合物、炭素化合物、その他のエアロゾル等の輸送・分布の調査、及び圏界面を経由するこれらの物質の移流の調査

#### (5) バックグラウンド大気中の $\text{NO}_x$ 、炭化水素を含む光化学反応機構及びそれからの $\text{O}_3$ 生成機構の研究

#### (6) ガスよりエアロゾルへの変換の研究

硫黄化合物、窒素化合物、炭化水素等からの大気内反応に基づくエアロゾル生成機構

#### (7) 砂漠エアロゾルの長距離輸送の研究

リモートセンサーと現場調査の組み合わせによる測定、局地的な大気大循環等に与える効果の研究

#### (8) 酸性雨機構(大気物質の乾性・湿性沈着を含む)の研究

酸性物質の生成、乾性・湿性沈着を含めた長距離輸送機構の研究、特に不均一反応による酸性物質の生成機構、洗浄係数・洗浄比の詳細な決定、酸性・アルカリ性物質の分布調査

#### (9) エアロゾルの、雲の構造、更に降水機構や雲の放射伝達に与える効果の研究

#### (10) 化学物質、重金属の長距離輸送を通しての清浄な遠隔地生態系に与える影響

#### (11) 大気計測手法の開発

地球規模の大気物質に対する上記の研究を実施する場合、ごく微量な物質の濃度分布やエアロゾルの粒度分布を地上や上空でできる限り実時間的に測定する必要がある。そのため地上、航空機、気球、船等に設置された現場での高感度測定器と共に、レーザーレーダーや人工衛星を用いた遠隔計測が必要である。特にOH等のラジカル計測法の開発が望まれ、真空紫外光を用いた計測法も今後の応用が期待される。

#### (12) モデル開発

以上の研究結果をまとめた地球規模大気循環モデルの開発が最終的な目標である。本モデルは最終的にはヒトの開発行為に伴う地球の気候の変動、酸性雨、成層圏オゾンの変化等の予測に用いられようが、そのサブモデルとして大気質反応・変換モデル、発生源モデルの開発が行われるだろう。又気候変動を把握する一環として、雲、エアロゾル、ガスを含めた放射モデルの開発が必要となろう。最後に気候モデル等より将来の地球環境を予測し、対策資料を作製することとなる。

しかし以上の調査、研究では特に国際的な協力が不可欠である。サミットに基づく科学技術作業部会報告書案中の今後の環境協力の必要な分野に関する作業部会勧告には大気汚染物長距離輸送、対流圏の化学成分の制御、成層圏オゾン、酸性雨の共同研究が含まれている。特に米国では、National Science Foundation(NSF)の諮問に対して地球規模対流圏化学研究に関するNational Academy of Science(NAS)の答申が発表された(A-1)が、今後国際的協力に参加できるよう行政・研究両面からの体制造りを希望する。

なお地球規模大気質変動について、本文では化学的な面よりの追究が主体となったが、これもセミナー参加者の専門分野を考えれば致し方なかった。これを補うべく東京大学の住明正氏に「大気大循環と海洋循環の相互作用」、九州大学名誉教授の広野求和氏に「成層圏エアロゾルの対流圏の循環に与える効果」についてセミナー講演をお願いした。しかし諸般の事情により本文に集録できなかったのが残念である。又、田島哲也環境庁国際課長にも「地球規模環境問題をめぐる国際会議の動向」について講義していただいた。あわせてこれらの方々に深甚の謝意を述べたい。

#### 引用文献

- 1) 中井信之・辻 康(1984)：イオウの生物地球化学的循環と人工汚染の推移。物質循環と環境—イオウを中心として、「環境科学」研究報告書、B-220-S 808、13-36。
- 2) Lovelock, J. E. (1979) : Gaia : A new look at life on earth. Oxford University Press.
- 3) 国立公害研究所 大気環境部、計測技術部、生物環境部(1986)：地球規模大気環境問題シンポジウム報告書、133p.
- 4) Molina, M. J. and F. S. Rowland (1974) : Nature, **249**, 810.
- 5) 文部省「環境科学」特別研究「環境動態領域班」(1983)：エアロゾルの滞留時間。「環境科学」研究報告集、B158-R11-1.

- 6) Fisher, B. E. A. (1983) : A review of the processes and models of long-range transport of air pollutants. *Atmos. Environ.*, **17**, 1865-1880.
- 7) 大喜多敏一(1984) : 酸性雨現象, 国立公害研究所10周年記念特別研究発表会予稿集, 13-25.
- 8) Warner, J. and S. Twomey (1967) : The production of cloud by cane fires and the effect on cloud droplet condensation. *J. Atmos. Sci.*, **24**, 704-706.
- 9) Clark, W. C., K. H. Cook, G. Marland, A. M. Weinberg, R. M. Rotty, P. R. Bell and L. J. Allison (1982) : The carbon dioxide question : A perspective for 1982. *In* : *Carbon Dioxide Review* : (ed.) Clark W. C., 3-43.
- 10) 世界気候小委員会(1982) : わが国の気候変動研究計画(WCRP), *天気*, **29**, 35, 135, 215, 509, 595, 701, 767.

A . 大気中の物質循環  
Circulation of Atmospheric Species

# 1 地球規模の対流圏大気化学—メタン, CO問題を例として— Global Tropospheric Chemistry —Issue of Methane and CO Increase—

秋元 肇<sup>1</sup>

Hajime AKIMOTO<sup>1</sup>

## 要 旨

対流圏大気中のメタン, CO が CO<sub>2</sub>, ハロカーボン等と共に増加しつつあることが知られている。本稿では最近報告されているメタン, COについての測定データ, 発生源・放出速度, 消失過程・消失速度等に関する知見のレビューを行い, さらにメタン濃度増加の原因と将来予測, その影響等についての最近の議論を紹介した。

## Abstract

It is known that the concentrations of methane and CO in the troposphere is increasing as well as those of CO<sub>2</sub> and halocarbons. In this paper, recent data on the atmospheric concentrations, sources and emission rates, decay processes and their rates of methane and CO have been reviewed. Discussions on the cause of the increase of methane, prediction of future concentration, and its effect are also reviewed.

## 1 はじめに

対流圏におけるCO<sub>2</sub>の増加が地球の温暖化と関連して取り上げられ, 将来の大きな環境問題として認識されてから既に久しい<sup>1,2)</sup>。CO<sub>2</sub>問題はその主たる要因が化石燃料の燃焼による排出であるという点では, 産業活動の環境影響の一例として, 問題の出発点は比較的とらえ易い。同様に対流圏におけるハロカーボン類の増加も, 成層圏オゾン層問題に関連して正確な測定がなされ<sup>3,4)</sup>, 人為排出源が主要因であることが知られている。ハロカーボン類もCO<sub>2</sub>と同様の温室効果をもたらすことが知られており, 最近では地球温暖化の面から議論されることも多い<sup>5)</sup>。

これに対し, 最近対流圏におけるメタン(CH<sub>4</sub>), 亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O)の増加が着目され, CO<sub>2</sub>, ハロカーボン類と同様に地球温暖化に対する寄与が問題とされている<sup>5)</sup>。CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O問題がCO<sub>2</sub>, ハロカーボン問題と異なるのは, 人間活動の影響として産業排出物などの直接的なものよ

1. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2

Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

り、農業等を通じての生態系を介した間接的なものが重要と考えられる点であり、問題がより複雑である。もうひとつの問題点は特にメタン問題に関しては、後に詳しく述べるように、大気中の光化学反応がその平衡濃度を定める上で主要な役割を果たしており、対流圏におけるメタン濃度の増加が必ずしもメタンの発生量の増加のみに起因するとは限らない点である。例えば産業排出物である一酸化炭素(CO)、非メタン炭化水素の大気中への排出の増加がメタンの増加をもたらしている可能性が指摘されている<sup>6,7)</sup>。

メタン問題はこのように地球規模における大気光化学反応、自然生態系から発生、農業等の人間活動の寄与、産業排出物の間接的影響等が複雑にからみ合った現象であり、新しい型の地球規模大気環境問題としてとらえる必要がある。学問的にはこのような研究分野は「大気化学(Atmospheric Chemistry)」として認知されているが、今後10年、特に対流圏大気化学は大きな発展をみるものと思われ、我々としてもその研究方向を確定することが重要である。

本稿ではメタン問題を例にとってその問題の所在を明確にした後、現在米国を中心に提案されている対流圏化学(Tropospheric Chemistry)研究計画の全体像を紹介したい。なお我が国ではバックグラウンド大気中におけるメタンの測定は東大理学部化学科の巻出、富永らによって行われており、地球規模大気環境問題シンポジウム報告書にも一部論ぜられている<sup>9)</sup>。

## 2 メタン濃度の増加

対流圏大気中のメタン濃度の増加についてはCO<sub>2</sub>の増加に比してデータが少なかったが最近幾つかの系統的測定データが発表され問題の重要性が明らかになってきた。図1はRasmussenとKhalil<sup>10)</sup>によってグリーンランドの極氷試料の分析から得られた古大気(100年—3000年以前)中のメタン濃度の年代変化である。図1によれば今から300年前までの対流圏大気中のメタン濃度は700±30ppbではほぼ一定であったと考えられる。濃度上昇は約300年前から始まり、特に150年程前からはその速度が急速に増大していることがわかる。同様の試料の分析からCraigとChou<sup>11)</sup>はさらに27,000年前までさかのぼって対流圏大気中のメタン濃度が約700ppbであったことを報告している。この濃度は現在の濃度の約42%である。

図2はBlakeとRowland<sup>12)</sup>によって測定された最近数年間の大気中メタン濃度(北半球、南半球の平均)の変化である。図から見られるように最近数年間の濃度上昇はほぼ直線的で、18ppb/y、増加率にして1.1%/yとなりCO<sub>2</sub>の増加率0.3%/yに比べてはるかに増加率が高い。

## 3 対流圏微量成分気体の収支モデル

対流圏大気中に存在する微量成分気体*i*の総重量  $m_i$ 、放出速度  $S_i$ 、消失速度  $L_i$ の間の関係は一般に

$$\frac{dm_i}{dt} = S_i - L_i \quad (1)$$



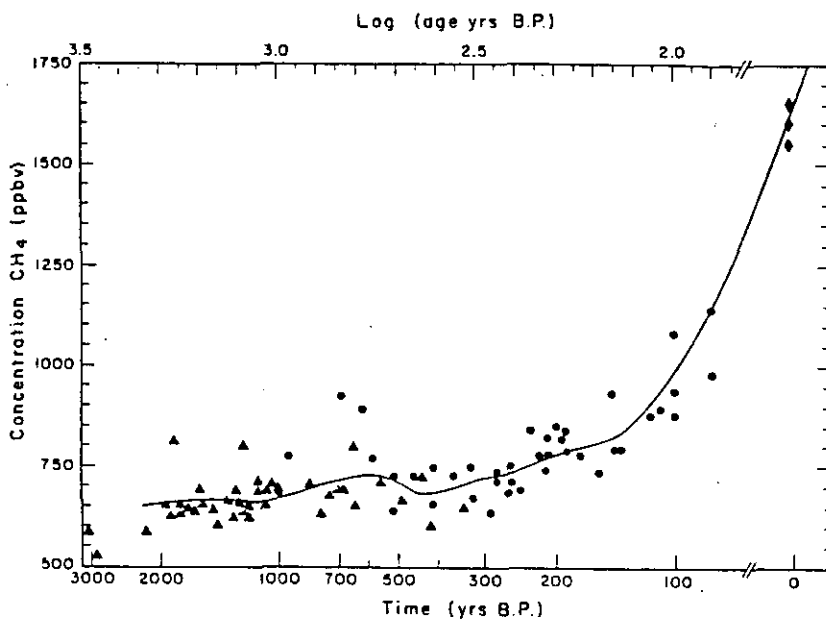


図1 古大気中のメタン濃度<sup>8)</sup>  
 グリーンランドの水芯(●)、南極の水芯(▲)、現在のメタン濃度(◆)。

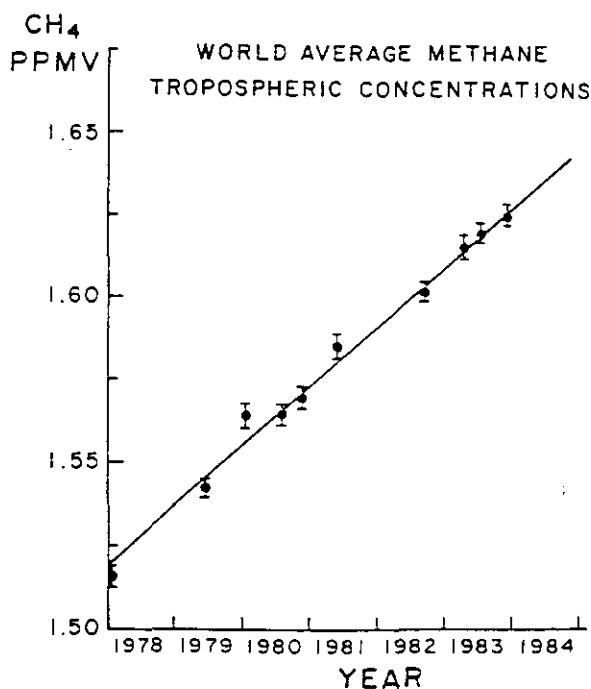


図2 1978~1983年における対流圏の平均メタン濃度<sup>10)</sup>  
 直線は最小二乗法による回帰直線で18ppb/yの増加を示す。

$$S_i = S_{in} + S_{ia} + S_{ic} + S_{it} \quad (1a)$$

$S_{in}$ : natural emission (自然放出)

$S_{ia}$ : anthropogenic emission (人為的放出)

$S_{ic}$ : chemical reaction source (大気中の化学反応による生成)

$S_{it}$ : transport from stratosphere (成層圏からの流入)

$$L_i = L_{is} + L_{ib} + L_{ip} + L_{ic} + L_{it} \quad (1b)$$

$L_{is}$ : deposition on earth surface (地球表面への沈着)

$L_{ib}$ : biological uptake (生態系による取り込み)

$L_{ip}$ : precipitation scavenging (降雨・降雪による除去)

$L_{ic}$ : chemical reaction loss (大気中の化学反応による消失)

$L_{it}$ : transport to stratosphere (成層圏への流出)

のように表すことができる。ここで上の各消失過程は、一般に化学種  $i$  自身の濃度に比例する一次減衰過程なので

$$L_i = \sum_j m_j l_{ij} \quad (2)$$

$$\tau_i = \frac{1}{\sum_j l_{ij}} = \frac{1}{l_i} \quad (3)$$

と書き、各過程  $j$  に対する一次減衰速度定数  $l_{ij}$  及び平均寿命  $\tau_i$  を定義することができる。対流圏大気中における微量成分気体  $i$  の濃度平衡を仮定すれば

$$m_i = \frac{S_i}{l_i} = \tau_i S_i \quad (4)$$

となり、当然ながら大気中の存在量は放出速度と一次減衰速度定数との比で決定されることを表している。

対流圏大気中の微量成分気体の存在量と放出速度、一次減衰速度定数(平均寿命)の間には式(4)の関係があるので、その中の一つの量は他の二つの量から推定することができる。言い換えれば独立した測定によって決定された上の三つの量の間に式(4)の等式が成立していれば、その化学種に関しては地球規模での物質循環メカニズムの大筋が解明されたことになる。さらに実際には、対流圏大気中の微量成分濃度は一般に季節変動、緯度分布、高度分布を持っているので、より詳しい現象解明には大気の物理的ダイナミックスを取り込んだ多重ボックスモデルの導入が必要である。

メタン問題の場合には、前節にみたように大気中濃度はかなり正確に測定されており、その長期的増加傾向が報告されている。このことは式(4)から明らかのように、メタンの発生速度が増大したか、消失速度が減少したか、その両者が起こっているかのいずれかであることを意味して

いる。

#### 4 メタンの発生源・放出速度

メタンの各種発生源からの放出速度については幾つかの見積もりがなされているが、その内訳は自然生態系及び農業等人間活動の関与した生態系起源のものにバイオマス燃焼等によるものを加えた広い意味での生物起源のものが大部分を占め、残りを化石燃料起源のものが占めている。表1にはSheppardら<sup>11)</sup>によってまとめられた地球規模におけるメタンの発生速度の内訳を示した。一般に自然生態系、森林燃焼、農業等を通じて放出される生物起源の発生量はその正確な測定が困難であるため、見積もり誤差も大きい。例えば上に示したSheppardら<sup>11)</sup>の見積もりでは全発生源からのメタンの年間放出速度は1210Tg/y( $Tg=10^{12}g$ )であるが、これはCrutzenら<sup>12)</sup>による別の見積もり量350Tg/yと3倍以上の開きがある。

他方地球規模におけるメタンの総放出速度は(4)式を用いて、実測濃度と大気中の寿命の見積もりから算出することができる。後にみるように対流圏におけるメタンの寿命は約8年と考えられているので、これから算出するとメタンの年間総放出量は550Tgとなる<sup>13)</sup>。表2はこの総量に基づいてKhalilとRasmussen<sup>13)</sup>によって見積もられた各発生源からのメタンの放出速度を示す。

表1 Sheppardら<sup>11)</sup>によるグローバルなメタンの放出速度の見積もり

Source	Annual Production $10^{14}gCH_4/y$
Natural ecosystems	9.1
Enteric fermentation (animals and humans)	0.9
Organic solid waste	0.5
Biomass burning	0.6
Total biogenic	11.1
Fossil	1.0
Total	12.1

表2 KhalilとRasmussen<sup>13)</sup>によるグローバルなメタンの放出速度(Tg/y)の見積もり

	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_4$	Total
Oceans	1	4	4	4	13
Wetlands	60	30	60	0	150
Freshwater lakes	4	3	3	0	10
Tundra	6	0	0	6	12
Paddy fields	5	76	14	0	95
Cattle	77	18	18	7	120
Biomass burn	5	10	10	0	25
Direct anthropogenic	20	10	10	0	40
Other	35	15	35	3	88
Total (Tg/y)	213	166	154	20	553

表中の $S_n$ ,  $S_{nt}$ ,  $S_{st}$ ,  $S_s$ はそれぞれ $30^\circ\text{N}-90^\circ\text{N}$ ,  $0^\circ\text{N}-30^\circ\text{N}$ ,  $0^\circ\text{S}-30^\circ\text{S}$ ,  $30^\circ\text{S}-90^\circ\text{S}$ の領域内における年間放出速度である。表2での“Other(その他)”としては最近報告されている白蟻(termites)等による寄与<sup>14)</sup>が考えられている。

表1, 2の比較でも明らかなようにメタンの発生源の見積もりについては自然発生源についてはもちろん、化石燃料に基づく直接的人為起源のものについても誤差が大きく、今後の研究を必要としている。大ざっぱにみて水田、家畜等の生態系を介したものと、直接的人為起源のものを合わせた広い意味での人間活動に伴う発生は、現時点でメタンの全放出量の約1/2に達している。

### 5 メタンの消失過程・大気光化学

メタンの場合、大気中における消失過程の主要なものはOHラジカルによる反応項であり、式(1b)中の $L_d$ ,  $L_b$ ,  $L_p$ 等の項はこれに比べてはるかに小さい。



また地上から放出されたメタンの大部分は対流圏での上の反応で消滅されるため、成層圏への移流項 $L_4$ は放出量の10%程度と考えられている<sup>9)</sup>。

対流圏大気中のOHラジカルは主としてオゾンの光分解で生成する励起酸素原子  $\text{O}(^1\text{D})$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の反応で生成する。



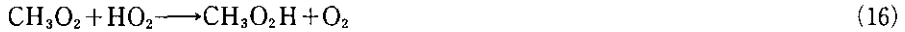
ここで生成したOHラジカルの一部は反応(5)でメタンと反応し、残りの大部分は



のようにCOと反応する。反応(5), (8)の素反応速度定数と $\text{CH}_4$ , CO濃度とから計算すると対流圏のOHの約60%はCOと反応し、残りの40%が $\text{CH}_4$ と反応するものと考えられる<sup>12)</sup>。また対流圏におけるOHの濃度分布を仮定して得られる $\text{CH}_4$ の反応寿命はLoganら<sup>15)</sup>により7.9年と計算されている。反応(5), (8)で生成した $\text{CH}_3$ ラジカル、H原子はさらに大気中で



のような反応をするが、この一連の反応は反応(12)でOHが、また反応(14)でNOが再生されるため、連鎖反応を形成する。この連鎖反応機構は汚染大気中の光化学スモッグ反応メカニズムと本質的に同じものである。両者の最も大きな差異は、汚染大気中ではNO<sub>x</sub>濃度が一般に1 ppb以上と大きいため、CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>、HO<sub>2</sub>ラジカルは反応(11)~(13)で効率よくOHを再生するのに対し、バックグラウンド大気中ではNO<sub>x</sub>濃度が~10pptのけたであるため、CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>、HO<sub>2</sub>の一部は

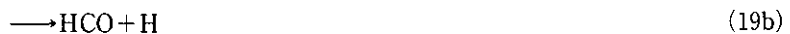


の反応で失われOHの再生が中断される点にある。したがって光化学スモッグの場合のようにCH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>、HO<sub>2</sub>がほぼ完全にOHに変換されるケースでは、反応性微量成分の増加は大気中のOH濃度に影響を与えず、それらの反応寿命は排出量が増えても変化しない。しかし対流圏大気化学のケースでは、メタン、非メタン炭化水素、CO等の反応性微量成分の排出量の増加は、大気中のOH濃度の減少をもたらす、それら微量成分すべての反応寿命は増加することが予想される。

## 6 COの濃度・発生源・消失過程

このように現在問題となっているメタン問題は単にメタンだけの問題ではなく、大気中のOH濃度に影響を及ぼすすべての反応性微量成分の問題でもある。大気中の反応性微量成分としては、上に述べたCO、非メタン炭化水素類の他、NO<sub>x</sub>、オゾン、含酸素化合物、含硫黄化合物、含塩素化合物等が考えられる。これらの内、特にNO<sub>x</sub>、オゾンは前節の反応(6)、(7)、(11)~(15)によってOHラジカルの生成過程に直接関与しているので、人間活動によるNO<sub>x</sub>の放出、それによる地球規模対流圏でのオゾン濃度の長期変動はメタン問題を考える上からも重要である。しかし本稿では紙面の関係上この問題は別の機会にゆずり、メタンと並んでOHラジカルの消失速度に重要な影響をもたらすCOの問題について簡単に述べる。

表3にはLoganら<sup>15)</sup>によってまとめられた地球規模でのCOの年間発生・消失量の内訳を示した。表3によればCOの場合には化石燃料燃焼、森林・草原等の焼払い等の直接的人為起源放出と、人為起源非メタン炭化水素類の大気中酸化反応による生成とを合わせると全体の放出量の約40%に達する。さらに“CH<sub>4</sub> Oxidation(メタン酸化)”とあるものは、前節に述べた大気中におけるメタンの酸化過程で生成したホルムアルデヒド(CH<sub>2</sub>O)(反応(13))が更に大気中で光酸化反応を受けCOを生成するもので、COの大きな発生源となっていることがわかる。



他方COの消失過程として表3に掲げられている“Photochemistry”とは反応(8)による消失で、COについてもメタンと同様OHラジカルとの反応が主要な消失過程であることがわかる。

表3ではCOの発生量と消失量は個々に見積もられているため、両者の総量はバランスしていない。誤差としては個々の発生源からの放出量の誤差の他、特に自然起源炭化水素(テルペン、イソプレン等)の光化学反応によるCOの収率がほとんどわかっていないことが大きく今後この面の研究も必要である。

表4にはSeilerとFishman<sup>16)</sup>によってまとめられた対流圏におけるCOの濃度分布を掲げた。表4にみられるようにCO濃度は北半球で高く、南半球で低いが、これは表3に見られるように発生源分布が北半球に偏っていることと、COの大気中反応寿命が短い(~1か月)ことを反映している。寿命が短いため大気中のCO濃度は時間的・空間的ゆらぎが大きく、長期トレンドの解析は容易でないが、KhalilとRasmussen<sup>17)</sup>の最近の報告では1979~1982年の4年間の平均として6%/yという急速な濃度増加が報告されている(図3)。地球規模におけるCOの放出総量は2740Tg(表3)でメタンの放出総量550Tg(表2)の約5倍と大きく、さらに人為起源の放出量もCOの方がずっと大きいので、メタン問題を考える場合にはCOの濃度変動を含めた大気化学的機構解明

表3 Loganら<sup>15)</sup>によるCOのグローバル収支(TgCO/y)

	Total	Northern Hemisphere	Southern Hemisphere
Sources			
Fossil fuel use	450 (400-1000)	425	25
Oxidation of anthropogenic hydrocarbons	90 (0-180)	85	5
Oxidation of natural hydrocarbons	560 (280-1200)	380	180
Emissions by plants	130 (50-200)	90	40
Wood used as fuel	51 (25-150)	33	17
Forest wild fires	25 (10-50)	22	3
Forest clearing	380 (200-800)	260	120
Savanna burning	200 (100-400)	100	100
Ocean	40 (20-80)	13	27
CH <sub>4</sub> oxidation	810 (400-1000)	405	405
Total	2740 (1500-4000)	1820	920
Sinks			
Soil uptake	250	210	40
Photochemistry	3170 (1600-4000)	1890	1280
Total	3420	2100	1320

が不可欠である。

表4 SeilerとFishman<sup>16)</sup>による対流圏におけるCO濃度の分布(ppb)

Location	Latitude,deg	Altitude, mbar								Free Tropospheric Average	
		100-200	200-300	300-400	400-500	500-600	600-700	700-800	800-900		900-1000
Prestwick	56 N		43	145	140	130	121	123	125	>140	131 ± 10
Reykjavik	64 N		200	155	145	130	150	143	150	~145	153 ± 22
Sondrestromijord	67 N			130	125	115	120	120	130	>140	123 ± 6
Frobisher	64 N		128	120	118	110	115	125	120	120	120 ± 6
Churchill	59 N	45	125	135	145	160	175	165	230	255	161 ± 36
In-flight profile	55 N		45	120	120	110					117 ± 4
Saskatoon	52 N		47	135	130	115	113	115	120	130	121 ± 9
Seattle	47 N			105	108	105	78	75	105	>150	97 ± 15
Pacific	41 N	72	85	85	95	98	94	100	115	140	96 ± 10
San Jose(descent)	38 N	66	72	75	75	73	67	70	80	>350	73 ± 4
San Jose(ascent)	38 N			110	110	120	140	80	85	>200	108 ± 20
San Diego	33 N			115	110	115	123	130	130	>200	121 ± 8
La Paz	24 N			100	110	105		105	110	>200	105 ± 4
Acapulco	17 N		105	90	92	90	94	103	101		97 ± 6
Managua	12 N		110	105	102	98	97	103	105	>200	103 ± 5
In-flight profile	12 N				100	95	97	107	112	115	102 ± 6
Panama	9 N				93	92	101	120	112	118	104 ± 12
Guayaquil	2 S		107	90		106	110	110	113	>200	107 ± 8
Lima	12 S		75	70	82	110	115	115	120	120	98 ± 22
Antofagasta	23 S		65	63	65	67	72	75	75		69 ± 5
Santiago	34 S		67	71	71	77	82	85	85	>700	77 ± 7
Puerto Montt	42 S		65	68	71	71	70	70	69		69 ± 2
Punta Arenas	53 S	45	55	70	70	70	70	70	70	70	70 ± 0
Balmaceda	46 S		71	72	69	67	70	70	68		70 ± 2
Santiago	34 S		64	70	73	70	73	78	82	>200	73 ± 6
Antofagasta	23 S			63	65	66	73	98	88	80	74 ± 14
Lima	12 S		60	70	100	120	122	103	68	>200	92 ± 26
Guayaquil	2 S			90	105	130	155	155	152	180	126 ± 30
Panama	9 N			100	102	102	110	125	140	140	113 ± 16
Montego Bay	18 N		90	95	95	88	90	105	123		98 ± 12
Jacksonville	30 N		97	107	98	98	115	130	130		111 ± 15
Boston(descent)	42 N		102	105	100	90	100				100 ± 5
Boston(ascent)	42 N		100	102	130	180	200	210	230		165 ± 53
Seven Isles	50 N		100	140	175	125	130	150	180	~130	143 ± 28
Fort Chimo	58 N		140	115	115	120	120	120	115		121 ± 9
Frobisher	64 N		48	135	130	130	135	135	120	110	131 ± 6
Sondrestromijord	67 N		75	125	125	125	116	118	118	116	121 ± 4
Reykjavik	64 N			115	117	125	127	128	129		124 ± 6

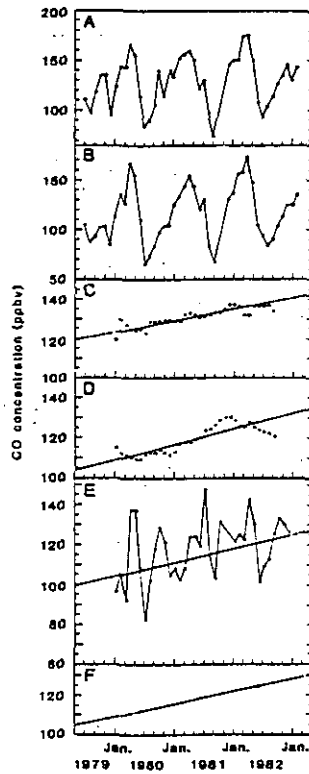


図3 Cape Meares(米国オレゴン州)におけるCO濃度の変化<sup>17)</sup>

(A)実測データすべての月平均値; (B)実測濃度頻度分布の最頻部のみの月平均値; (C), (D)それぞれ (A), (B)に示されたデータの連続12ヵ月平均; (E)図(B)から12ヵ月季節変動サイクルを差し引いたもの; (F)1980, 1981, 1982年の年平均値のプロット。

### 7 メタン濃度増加の原因・将来予測

以上の考察にみるように過去300年来の対流圏大気中のメタン濃度の増加の原因としては、何らかの人間活動によるメタン放出量の増加及び人為起源COその他の放出量の増加による大気中OH濃度の減少の両方の可能性がある。これらの可能性についての正確な評価は今後の研究を必要とするが、最近モデル計算によってメタン濃度増加を説明する試みがなされている。例えばChameidesら<sup>5)</sup>によればCOの人為放出量の増加がCO<sub>2</sub>の放出量の増加と同程度の4.5%/yと仮定すると、その影響だけで西暦2000年のメタン濃度は現在より40%増加することが予測される。また最近のKhalilとRasmussen<sup>6)</sup>のモデルでは300年前からの人為起源メタンの放出量が地球上の人口増加率に比例していると仮定すると、図1に示された過去200年のメタン濃度の増加はその70%が人為起源メタンの放出量の増加に寄因し、残り30%がこの間の大気中OHラジカル濃度の減少に寄因していることになる。図4はこのモデルによる過去のメタン濃度変動トレンドの再現と将来の濃度予測曲線であるが、西暦2000年には対流圏のメタン濃度は1900~1950ppbに達する



ことが予測される。

### 8 メタン濃度増加の影響

対流圏大気中のメタン濃度の増加はCO<sub>2</sub>濃度の増加と同様、温室効果による地球の温暖化をもたらす。表5には西暦2050年における対流圏大気中の各種微量成分濃度の予測とこれに基づく地

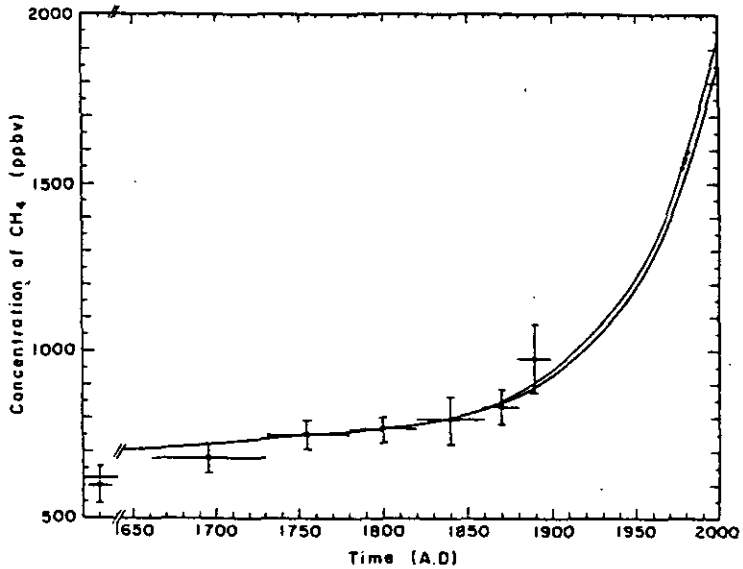


図4 KhalilとRasmussen<sup>6)</sup>のモデルに基づくメタン濃度の長期変動の再現と予測  
上の実線は実測値曲線、下の実線はモデルによる計算値。

表5 西暦2050年における微量成分気体による熱放射吸収量  $\Delta Q$ (w/m<sup>2</sup>)の1985年に比べての増加<sup>4)</sup>

Gas	Year 2050 Scenario	$\Delta Q_{2050}$
Carbon dioxide	400-600ppm	0.9-3.2
Methane	2.1-4.0ppm	0.2-0.9
Tropospheric ozone (0-12km)	15%-50% more	0.2-0.6
Nitrous oxide	350-450ppb	0.1-0.3
CFC-11	0.7-3.0ppb	0.23-0.7
CFC-12	2.0-4.8ppb	0.6-1.4
		2.2-7.2

表からの熱放射の吸収量の増加、 $\Delta Q$  ( $\text{w/m}^2$ )の見積もりの一例<sup>9)</sup>を示す。この試算では西暦2050年におけるメタンの予測濃度は2.1~4.0ppm、その温室効果への寄与は $\text{CO}_2$ の約1/4である。また $\text{CO}_2$ 、メタン以外では対流圏オゾン、 $\text{N}_2\text{O}$ 、ハロカーボン(CFC-11, CFC-12)による温室効果への寄与が大きく、これら $\text{CO}_2$ 以外の微量成分の寄与の和は $\text{CO}_2$ による温室効果にはほぼ匹敵する。

## 9 対流圏化学：米国NASレポート

本稿の最後に最近米国で提案されている対流圏化学の研究プログラムについて紹介したい。1984年、米国では地球規模対流圏化学(Global Tropospheric Chemistry)研究に関するNational Academy of Science(NAS)の答申<sup>10)</sup>が発表された。この答申はNational Science Foundation(NSF)の諮問に対してなされたもので、今後これがどのような形で研究として具体化するのかわかりませんが、非常に包括的、統合的かつ具体的な内容であり、今後の国際的研究動向を予想する上で興味深い。

まず地球規模対流圏化学の長期目標として

1. 基礎的の化学サイクルを解明すること。
2. 自然的・社会的変動に対する対流圏大気の応答を予測すること。
3. 地球上の生命支持システムとしての大気質を維持し、効果的に管理するための情報を提供すること。

の三つを設定し、研究の行われるべきフィールドとして

1. 化学物質の生物的・非生物的発生源の評価。
2. 対流圏微量成分の地球規模分布の決定。
3. 光化学的変質過程に対する野外・室内研究による光化学反応理論の検証。
4. 微量気体・粒子成分に対する湿性・乾性除去プロセスの研究。
5. 地球規模対流圏化学システムモデル (tropospheric chemistry system model : TCSM) 及びサブモデルの開発。

の五つを掲げている。

我々にとってこの報告書が重要と思われる点は、対流圏化学の内容を

1. 発生源 (Sources)
2. 輸送と分布 (Transport and Distribution)
3. 化学的変質・反応 (Chemical Transformation and Reaction)
4. 対流圏からの除去 (Removal)

に体系化した上で、それぞれのサブシステムについて研究のレビューと提言がなされていることで、これは対流圏化学に限らず大気環境研究にとって見通しのよい方法である。従来大気汚染問題として研究されてきた光化学スモッグ、酸性雨等の問題もこのような対流圏化学の一局面とし

て体系的に位置づけると理解しやすい。

## 10 おわりに

大気環境の問題は従来の局地的汚染の問題から地域的・時間的に広がりをもった問題へとその重要度が移行している。これらの内で特に地球規模大気環境問題は従来「大気汚染問題」とは考えられず別の枠組みでとらえることが多かった。しかし最近の研究の結果は、本稿でその一部を紹介したようにCO、NO<sub>x</sub>、非メタン炭化水素等のいわゆる大気汚染物質の排出がCO<sub>2</sub>、メタン等従来大気汚染物質と考えられなかった物質の排出と並んで地球規模大気環境問題に大きな影響をもつことが明らかとなった。将来これら化学物質の排出は「グローバル大気環境管理計画」ともいうべき視点からとらえる必要性があり、その基礎となる対流圏化学研究は急務である。

## 引用文献

- 1) 例えばHolland,H.D.(1978) : The chemistry of the atmosphere and oceans. Wiley, New York.
- 2) 田中正之(1986) : CO<sub>2</sub>の増加と気候影響, 地球規模大気環境問題シンポジウム報告書, 国立公害研究所, 1-9.
- 3) 例えばNational Research Council (1982) : Causes and effects of stratospheric ozone reduction : an update. National Academy Press, Washington D.C.
- 4) 巻出義紘(1986) : 大気中のハロカーボンとメタンの増加, 地球規模大気環境問題シンポジウム報告書, 国立公害研究所, 55-65.
- 5) World Meteorological Organization WMO Global Ozone Research and Monitoring Project (1982) : Report No.14 of the Meeting of Experts on Potential Climatic Effects of Ozone and Other Minor Trace Gases, 35p, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland.
- 6) Chameides, W.L., S.C.Liu and R.J.Cicerone (1977) : Possible variation in atmospheric methane, J. Geophys. Res., **82**, 1795-1798.
- 7) Khalil, M.A.K. and R.A. Rasmussen (1985) : Cause of increasing atmospheric methane : Depletion of hydroxyl radicals and the rise of emissions. Atmos. Environ., **19**, 397-407.
- 8) Rasmussen, R.A. and M.A.K. Khalil (1984) : Atmospheric methane in the recent and ancient atmospheres : concentrations, trends, and interhemispheric gradient. J. Geophys. Res., **89**, 11599-11605.
- 9) Craig, H. and C.C.Chou (1982) : Methane : The record in polar ice cores. Geophys. Res. Letters, **9**, 1221-1224.
- 10) Blake, D.R. and F.S. Rowland (1986) : World-wide increase in tropospheric methane, 1978-1983. J. Atmos. Chem. (in press).
- 11) Sheppard, J.C., H.Westberg, J.F.Hopper and K.Gansson (1982) : Inventory of global methane sources and their production rates. J.Geophys. Res., **87**, 1305-1312.
- 12) Crutzen, P.J. (1982) : Atmospheric interactions-homogeneous gas reactions of C,N and S containing compounds, Chap.3. In : The Major Biological Cycles and their interactions, Bolin, B. and G.B. Cook, (eds.) SCOPE. 68-114.
- 13) Khalil, M.A.K. and R.A. Rasmussen (1983) : Sources, sinks, and seasonal cycles of atmospheric methane. J. Geophys. Res., **88**, 5131-5144.

- 14) Zimmerman, P.R., J.P. Greanberg, S.O.Wandiga and P.J.Crutzen (1982) : Termites : A potentially large source of atmospheric methane, carbon dioxide and molecular hydrogen, *Science*, **218**, 563-565.
- 15) Logan, J.A., M.J.Prather, S.C. Wofsy and M.B. McElroy (1981) : Tropospheric chemistry : A global perspective, *J. Geophys. Res.*, **86**, 7210-7254.
- 16) Seiler, W. and J. Fishman (1981) : The distribution of carbon monoxide and ozone in the free troposphere. *J. Geophys. Res.*, **86**, 7255-7265.
- 17) Khalil, M.A.K. and R.A. Rasmussen (1984) : Carbon monoxide in the Earth's Atmosphere : *Increasing trend*, *Science*, **224**, 54-56.
- 18) Global Tropospheric Chemistry Panel (1984) : *Global Tropospheric Chemistry : A Plan for Action*, National Academy Press, Washington D.C.

## 2 地球規模環境大気中における炭化水素の動態 Hydrocarbons in the Global Troposphere

酒巻史郎<sup>1</sup>

Fumio SAKAMAKI<sup>1</sup>

### 要 旨

地球規模環境中における炭化水素の濃度分布や、その発生・消滅過程について概観した。海洋上での緯度方向の濃度分布測定例や、高度分布測定例、季節変動測定例、また人造合成化合物が遠隔の非汚染地区でも検出されていることなどを紹介した。また炭化水素の発生源として、(1)植物、(2)土壌、(3)水圏、(4)生物燃焼、(5)人為起源、(6)反応生成について、消滅機構として、(1)湿性沈着、(2)乾性沈着、(3)無機ガス生成物への変換、(4)粒子状炭化水素への変換について簡単に検討した。地球規模環境中における炭化水素の動態を正確に把握するためには現在得られる情報はあまりに少ないために今後、地球規模の非汚染地区での濃度測定データの蓄積と自然界における炭化水素の発生・消滅過程のより詳細な研究が進められることが望まれた。

### Abstract

This review briefly shows the information presently available on the concentration distribution, sources and sinks of hydrocarbons in the global troposphere. However, since they are very scarce, it is desired that the concentration data of hydrocarbons in remote areas are accumulated and the study on the sources and sinks of hydrocarbons, especially natural hydrocarbons, progresses in more detail.

### 1 はじめに

環境大気中には含炭素化合物として二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を始め、一酸化炭素(CO)、メタン(CH<sub>4</sub>)、そしてメタン以外の様々な炭化水素が存在する。これら含炭素化合物のうちで大気中に最も多量に存在するCO<sub>2</sub>についてはその近年の増加傾向から気候に対する影響が問題となっている。またメタン、COについても最近の測定結果では増加傾向が認められており、その原因としてそれらの発生源そのものが增大しているのか、あるいは大気中の光化学反応バランスの変化によって生じた現象なのか、現在検討課題となっている。これら3種の炭素化合物については先に開催された「地球規模大気環境問題シンポジウム」において取り上げられており<sup>1)</sup>、またメタ

1. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

ン、COについては本報告書中においても秋元<sup>2)</sup>が論じているので、ここでは主にメタン以外の炭化水素についてそれらの現在得られる知見に基づいてその地球規模環境中における動態について述べることにする。

## 2 大気中における炭化水素の濃度分布

人為的な大気汚染の進んだ都市域を除いて、地球規模での非汚染地区での炭化水素の測定例は極めて少ないが、現在までに報告されている海上及び陸上非汚染地区での測定結果のいくつかを表1に示した<sup>3)</sup>。これらの測定結果から大体において、海上では1~10 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ 程度、陸上では10~100 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ 程度の濃度で炭化水素が存在していると考えられる。Duceはこれら限られた測定結果から仮に海洋大気中では8 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ 、陸上では50 $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ の濃度で炭化水素(有機化合物)が均一に分布していると仮定して地球大気中に存在する炭化水素の総量を表2のように見積もっている<sup>4)</sup>。また同表には粒子状有機化合物の総量の見積もりも同時に載せられてあるがその量はガス状有機化合物の数パーセント程度であることがわかる。

炭化水素の緯度方向の濃度分布の測定例として、図1にCofer<sup>5)</sup>によって大西洋上で測定されたメタン及び非メタン炭化水素(NMHC)の濃度分布測定結果を示した。メタンは10~14°Nを境

表1 遠隔非汚染地域での気相炭化水素濃度の測定例<sup>3)</sup>

測定場所	海拔(m)	測定数	炭素数	濃度( $\mu\text{gC}/\text{m}^3\text{STP}$ )	
				平均	範囲
(海上)					
Hawaii and North Pacific	5		C <sub>3</sub> -C <sub>12</sub>	8	4-16
Point Reyes, California	5	1	C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub>	2.8	
Bermuda	20	17	C <sub>14</sub> -C <sub>32</sub>	0.18	0.05-0.5
North Atlantic, 0°-40°N	-10	44	TNMHC	8.5	0.0-21
South Atlantic, 0°-33°S	-10	36	TNMHC	5.3	0.10-13
(陸上)					
Idaho mountains	1500	2	C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub>	27	23-30
Hell's Canyon, Idaho	-500	2	C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub>	7.3	4.9-9.7
Olympic Peninsula, Washington	0-580	2	C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub>	5.7	4.9-6.5
Vermont		1	C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub>	31	
Point Barrow, Alaska	0	25	C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>	~12	
Amazon jungle, Brazil		2	C <sub>2</sub> -C <sub>7</sub>	1400	1200-1600
Adirondack Mountains	640	23	C <sub>5</sub> -C <sub>9</sub>	29	8-70
Adirondack Mountains	1490	23	C <sub>10</sub> terpenes	15	12-110
Norwegian forest		2	C <sub>10</sub> terpenes	16	9-24
Idaho mountains	910	20	C <sub>10</sub> terpenes	13	50-1570
Yosemite, California	2360		TNMHC	120	90-210
Elkton, Missouri	-200	26	TNMHC	38	27-103
Glascow, Illinois	-200	17	TNMHC	~65	40-100

表2 大気中のガス状及び粒子状有機物の存在量( $\times 10^{15}g$ )<sup>4)</sup>

	陸上	海上	総量(推定幅)
ガス状有機物	0.037	0.014	0.051(0.02~0.15)
粒子状有機物	0.001	0.001	0.002(0.002~0.006)

注) ただしメタンを除く。

にして北側では約 $1.69 \pm 0.02$ ppm, 南側では約 $1.60 \pm 0.02$ ppmの濃度でほぼ均一に分布していることが理解できる。同様に非メタン炭化水素も北半球でやや高く(平均 $0.16$ ppmC), 南半球で低め( $0.010$ ppmC)となっており, 北半球の方が陸地面積の割合が南半球よりも大きいために陸地の影響を相対的により受けている結果を, すなわち陸上から海上への炭化水素の移流を反映しているものと考えられる。また, いくつかの炭化水素についての海洋上での緯度分布の測定結果を表3<sup>6)</sup>と図2<sup>7)</sup>に示したが, 太平洋と大西洋の違いがあるにもかかわらず, エタン, アセチレンなどのOHラジカルとの反応性の低い炭化水素は北半球では高く, 南半球では低いという濃度分布がやはり得られている。北半球で高濃度となる原因は, これら炭化水素の大気中での寿命が数週間から数か月(表4)と比較的長いために陸地で大気中に放出された炭化水素がほとんど消費されずにそのまま海洋上に運ばれてきているためと考えられる。一方, 南半球ではそれらの濃度が

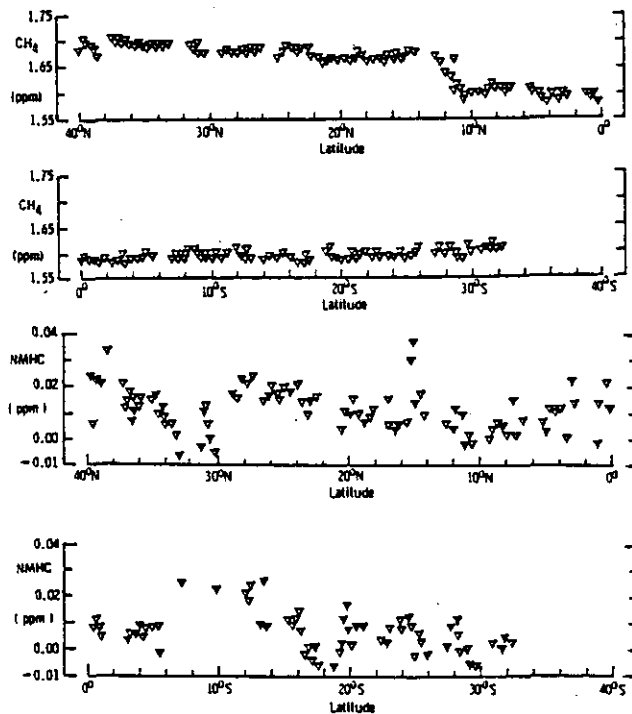
図1 大西洋上でのメタン及び非メタン炭化水素の緯度方向の濃度分布の測定例<sup>5)</sup>

表3 東部太平洋上での低級炭化水素の緯度分布<sup>6)</sup>

緯度	経度	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
30°-40°N	124°-117°W	2.4	0.80	0.21	0.51	0.24	0.42	0.12	0.05	0.46
20°-30°N	117°-108°W	1.8	0.72	0.20	0.66	0.30	0.43	0.10	0.18	0.42
10°-20°N	108°-97°W	0.94	0.39	0.28	0.65	0.24	0.37	0.05	0.30	0.37
0°-10°N	97°-89°W	0.34	0.27	0.10	0.30	0.15	0.26	0.11	0.16	0.09
0°-10°S	89°-79°W	0.29	0.31	0.13	0.19	0.18	0.29	0.07	0.15	0.16
10°-20°S	79°-75°W	0.27	0.20	0.11	0.13	0.20	0.36	0.07	0.28	0.33
20°-32°S	75°-72°W	0.23	0.11	0.06	0.14	0.05	0.17	0.08	0.07	0.13

注) 濃度単位: ppb

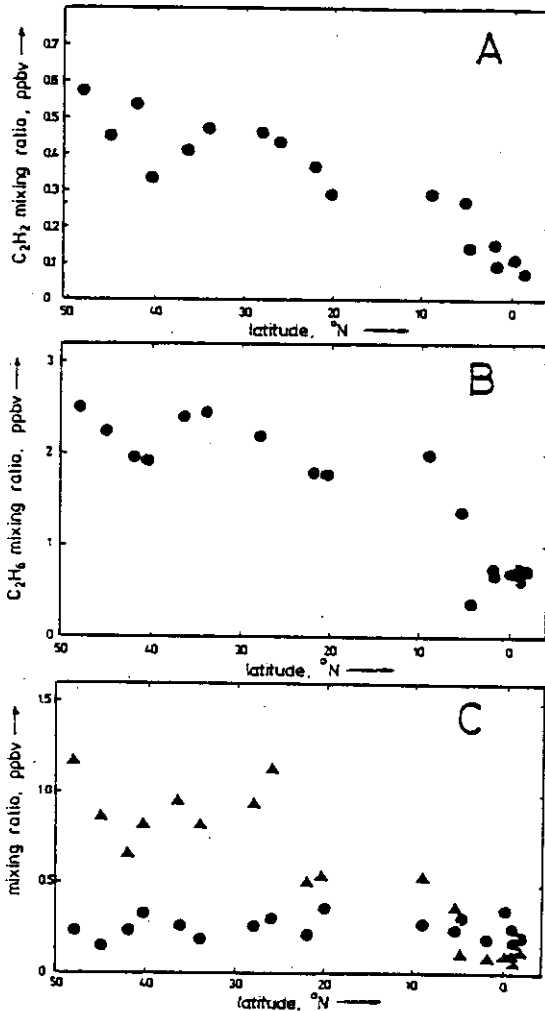


図2 大西洋上でのアセチレン(A図), エタン(B図), プロパン(C図▲)及びプロピレン(C図●)の緯度方向の濃度分布の測定例<sup>7)</sup>



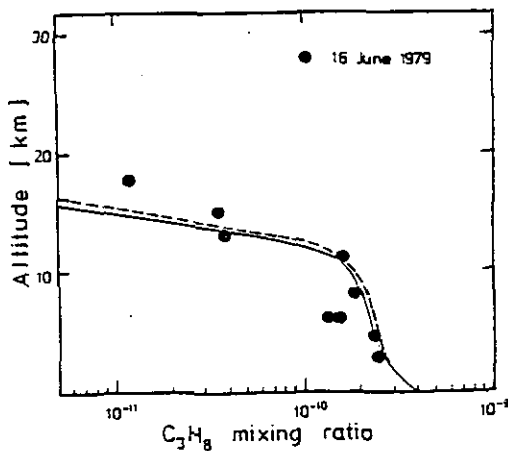
表4 OHとの反応から予測される低級炭化水素の大気中の寿命<sup>7)</sup>

炭化水素	寿命(日)	
	低緯度地帯	全地球
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	35	110
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.7	1.8
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	20	61
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0.3	0.6
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4	12'
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2	7
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2.1	7.5
<i>i</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1.2	3.9
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1.5	4.8

注) OH濃度を低緯度地帯では $2 \times 10^6$ 個/cm<sup>3</sup>, 全地球では $6.5 \times 10^5$ 個/cm<sup>3</sup>と仮定して計算.

必ずしも零ではなく、またほぼ均一であることから海洋そのものがそれらの発生源の一つとなっていることも推定される。同様なことがプロパンについても観察されるが、ただしプロパンはエタン、アセチレンよりも大気中でOHラジカルと速やかに反応するためにその大気中の寿命が短く、そのため北半球で濃度が高めになる傾向はそれほど顕著なものではない。一方、それらに比べてよりOHラジカルとの反応が速いプロピレンの場合は、その大気中の寿命が数時間にすぎないために陸地で放出されたプロピレンはすぐに消費されてしまい、陸地から離れた海洋上まで陸地起源のプロピレンが輸送されることはない。そのため海洋上でのプロピレンの濃度分布は南北半球でほぼ均一となっている。

垂直方向の炭化水素の濃度分布の例としてRudolphら<sup>8)</sup>によって南フランス(北緯44度)で測定

図3 南フランス(44°N)で測定されたプロパンの高度分布<sup>8)</sup>

されたプロパンの高度分布の測定結果を図3に示した。この図から高度10km以下の対流圏内ではプロパンはほぼ一定濃度で存在しているのに対して、圏界面を越えた成層圏内部では濃度が急速に減少する傾向となっていることが理解できる。このことは同時に測定されたエタンでも同様である。この原因として、成層圏内に存在するCl原子が炭化水素と反応してそれを消費するためであると考えられており、またそのことは、この炭化水素とClの反応が成層圏内のClの定常濃度に対して影響することを意味している。

炭化水素濃度の季節変化の測定例として、Rasmussenら<sup>9)</sup>によって北米各地で測定されたベンゼン及びトルエンの測定結果を図4に示した。一般に夏期に濃度が低く、冬期に高くなる傾向があり、この季節変化の度合は低緯度地方よりも高緯度地方の方がより顕著である。このことは大気中のOHラジカル濃度の季節変化、すなわち夏期にOHラジカル濃度が高くなり冬期に低くなることと対応するものであり、その結果として夏期にはOHラジカルによる炭化水素の消費が相対的に大きくなることを反映したものである。

大気中にはまた炭素数が10以上の分子量の大きい炭化水素も極めてわずかであるが存在している。Eichmannら<sup>10)</sup>は北大西洋のアイランドの沖合で炭素数が10から28までの直鎖状パラフィンが各々数ng/m<sup>3</sup>程度の濃度で存在していることを報告している。また表5のように大質量の合

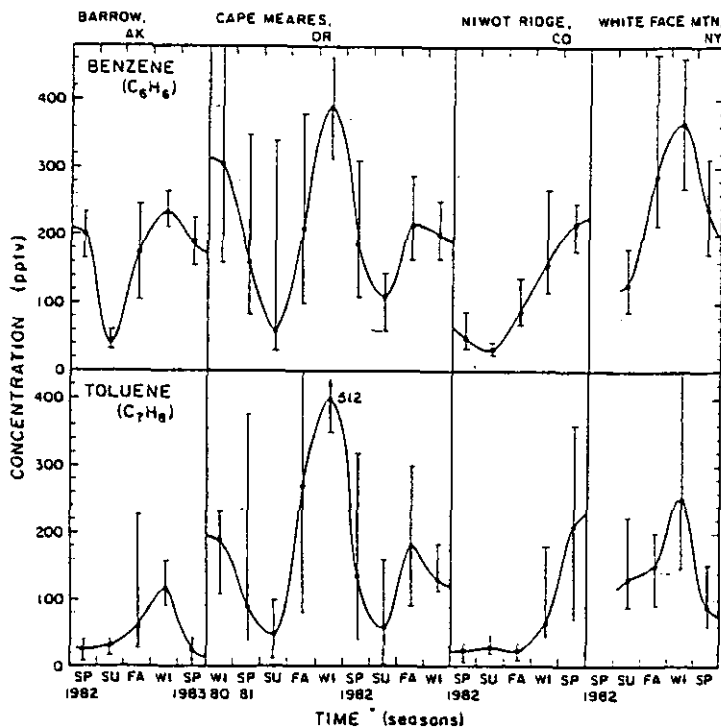


図4 北米大陸4地点でのベンゼン及びトルエン濃度の季節変化<sup>9)</sup>

表5 種々の重量有機合成化合物の大気中濃度( $\text{pg}/\text{m}^3$ )<sup>3)</sup>

化 合 物	アラビア海	ベルシャ湾	紅 海	バルバドス島	ニューファウンド ランド島	北大西洋	エネウィータク島 (西太平洋)
p, p'-DDT	75	90	132	2.5	2.7	5.0	3
p, p'-DDE						6	13
Chlordane	7.8	8.0	16	9.6	3.5	19	10
Dieldrin	3.9	10	13	5.2	7.3	16	
Hexachlorobenzene						150	100
$\alpha$ -Hexachlorocyclohexane						390	250
$\gamma$ -Hexachlorocyclohexane							15
Tosaphene					109	50	54
PCB Arochlor 1242						1840	540

成有機化合物も海洋上で測定されている。このことは、これら化合物の大気中の寿命が長い  
に、陸上で大気中に放出された人為的汚染質が長距離輸送によって地球規模で非汚染地区へ運ば  
れていることを示している。

### 3 炭化水素の発生源

対流圏中の炭化水素の発生(source)及び消滅(sink)について明らかにすることは地球的規模に  
限らず、より狭い局地あるいは地域的規模においても重要なことである。しかしながら現段階で  
は個々の炭化水素についてもその発生・消滅については十分には理解されていない状態であるた  
め、ここで触れられることは炭化水素全体の極めて大雑把なことにすぎないことをお断りする。

対流圏中の炭化水素の存在量については、表2に示されたようにDuce<sup>4)</sup>によって極めて仮定的  
な見積もりがなされているが、その炭化水素の発生源としては、(1)植物、(2)土壌、(3)水圏  
(海・湖・河川)、(4)生物燃焼、(5)人為起源、(6)反応生成、の6種類が考えられる。これら  
について以下に順次、述べる。

(1)植物：地球上には植物が $(1.8\sim 2.4) \times 10^{18}\text{g}$ 存在しており、その半分は熱帯に位置してい  
る。これら植物から大気中に様々な炭化水素が放出されており、その主なものは $\alpha$ -ピネンやイ  
ソプレンなどのテルペン類、植物ホルモンであるエチレン、更にヘキサノールや低級パラフィン  
類である。テルペン類は分子内に不飽和結合を持つために大気中のオゾンと反応して有機エアロ  
ゾルを発生させる。またその反応性が極めて高いために大気中の寿命が短く、その分布は発生源  
である森林地区近傍に限られる。植物からの炭化水素の放出は気温、日射等の諸条件によって異  
なるものであるが、テルペン類の地球規模での大気中への放出量の見積もりはいくつか試されて  
いる。例えば、Zimmermannら<sup>11)</sup>はその量を $8.3 \times 10^{14}\text{g}/\text{y}$ と報告している。しかしながら横内<sup>1)</sup>  
によれば、それらの算定の基準となる植物からのテルペン放出速度の測定方法に問題があり、実  
際の放出量はZimmermannらやその他、過去に発表されている値よりも相当低めになるとの指  
摘がなされている。したがって、植物からの地球規模での炭化水素の放出量を正確に知るために

は、その算定の基礎となる個々の植物、特に熱帯圏の植物からの正確な炭化水素放出速度の測定がなされることが望まれる。

(2) 土壌：土壌からも様々な炭化水素が放出されているが、その主な物は $C_1$ から $C_4$ の分子量の比較的小さい炭化水素であり、それらは土壌中の微生物の働きによって生成されと考えられている。また土壌からの炭化水素の大气中への放出のもう一つの原因として、地中の石油や天然ガスの地表への漏れがある。この場合も放出される炭化水素はメタン、エタン、プロパンなどの小さな炭化水素が主である。火山も局地的には発生源ではあるが地球規模で考えた場合にはその寄与は小さい。

(3) 水圏：先に図1、2及び表3に示されたように海洋上で測定された炭化水素濃度の緯度分布結果では、陸地の影響の少ないところでは炭化水素濃度がほぼ均一であったことから海洋がひとつの炭化水素の発生源であるということが出来る。図2に示された濃度測定結果からRudolphとEhhalt<sup>7)</sup>は $C_2 \sim C_3$ の炭化水素の海洋からの放出速度を表6のように見積もっている。同時に見積もられたOHラジカル及びオゾンとの反応によるそれらの大气中からの除去速度と比較して海

表6 北大西洋における軽炭化水素の海洋からの生成速度と大气からの除去速度<sup>7)</sup>

炭化水素	海洋からの放出速度 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ )	大气中の除去速度 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ )
$C_2H_4$	0.6	0.9
$C_2H_6$	0.3	0.4
$C_3H_6$	0.5	1.0
$C_3H_8$	0.4	0.5

洋がこれら炭化水素の大きな供給源となっていることが理解できる。Eichmannら<sup>12)</sup>はインド洋及び北大西洋上で測定した $C_9 \sim C_{28}$ の $n$ -パラフィンの濃度とそれらのOHラジカルとの反応による平均寿命を5日と仮定することによって全地球の海洋から大气中へ放出される $C_9 \sim C_{28}$ のガス状の $n$ -パラフィンの放出量を $2.6 \times 10^{13} \text{g}/\text{y}$ と推定した。しかし、太平洋上のマーシャル諸島で行われた同様の $C_{13} \sim C_{28}$ の $n$ -パラフィンの測定結果<sup>13)</sup>ではEichmannらの測定値よりも2~3けた小さな値となっていることから、海洋が分子量の大きい $n$ -パラフィンのひとつの発生源であるというEichmannらの見解には疑問が残る。現在のところ $n$ -パラフィン以外の炭化水素についての海洋からの放出量の見積もりは試みられてはいないが、その外の多種類の炭化水素が海洋から放出されている。例えば、塩化メチル、ヨウ化メチルなどのハロゲン化メチルは明らかに海洋が発生源であり、これらは成層圏及び対流圏におけるハロゲンの関与する化学反応サイクルに重要な寄与をしている。またジメチルサルフィド、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、アルデヒド類等も海洋から放出される。

(4) 生物燃焼：地球上での年間の焼失面積の見積もりはいくつか報告されており、 $7 \times 10^{10} \text{m}^2$

(森林火災のみ)<sup>14)</sup>から $660 \times 10^{10} \text{m}^2$ (その内の約90%はかん木地帯)<sup>15)</sup>まで広範囲にわたっている。火災による炭化水素の生成は燃料材の種類、燃焼温度、燃焼時間に依存し、温度が高く燃焼時間が長いほど完全燃焼が進み、炭化水素としての放出は少なくなる。火災による炭化水素放出量を試算するために燃料1kg当たり10gの炭化水素が生成すると仮定し、また森林地帯では $5 \text{kg/m}^2$ 、かん木地帯では $0.9 \text{kg/m}^2$ の密度で樹木が存在しているとするならば、概算で年間 $3.5 \times 10^{12} \text{g}$ から $8.7 \times 10^{13} \text{g}$ の炭化水素が火災によって大気中に放出されている、と推定される。

(5)人為起源：人間活動によって大気中に放出される炭化水素の量はRobinson<sup>16)</sup>によれば全世界で約 $7.5 \times 10^{13} \text{g/y}$ と推定されており、この値はZimmermanら<sup>11)</sup>による植物からのテルペンの放出量推定値の約1割に相当する。日本国内における人為的な炭化水素の放出量は約 $1.9 \times 10^{12} \text{g/y}$ であり、その内の約60%が固定発生源から、約40%が移動発生源から放出されている。固定発生源の内訳は、塗装溶剤(54%)、石油(14%)、印刷溶剤(9%)、石油化学(3%)、その他の溶剤(20%)である。したがって人為的な炭化水素の主要発生源は、(1)自動車、(2)給油所、(3)石油精製、(4)石油化学、(5)塗料・溶剤、(6)印刷やその他の溶剤、に大別される<sup>17)</sup>。

(6)反応生成：ある種の有機化合物、特にアルデヒドやアルコール等の有機酸化化合物は先の(1)~(5)の発生プロセスによって大気中に放出された炭化水素の光化学反応生成物として大気中で生成される。ホルムアルデヒドがその良い例で、都市域の汚染大気中での人為的な直接排出を除けば、自然大気中ではメタンの光酸化によって大部分、生成されている。またCOも炭化水

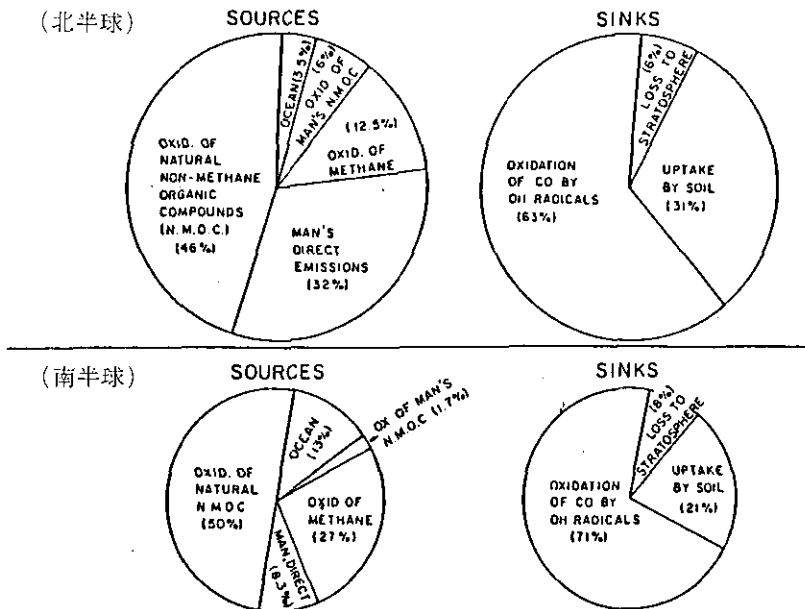


図5 南北半球におけるCOの発生源と消滅過程の見積り<sup>18)</sup>  
OH =  $4 \times 10^5$ 個/cm<sup>3</sup>の場合。

素の主要な光酸化生成物である。図5に示したようにCOの発生源は、北半球ではメタン酸化が12.5%、人為及び自然発生源による非メタン炭化水素の酸化が52%を占めており、また南半球でも同様にメタン酸化が27%、非メタン炭化水素の酸化が52%を占めている<sup>18)</sup>。

#### 4 炭化水素の消滅機構

ガス状の炭化水素の大気中からの消滅機構として、(1)湿性沈着(wet deposition)、(2)乾性沈着(dry deposition)、(3)無機ガス生成物(CO, CO<sub>2</sub>等)への変換、(4)粒子状炭化水素への変換の4種類が考えられる。(1)、(2)は物理過程によるものであり、(3)、(4)は化学反応によるものである。

湿性沈着とは降水による大気中からの炭化水素の除去機構であり、Williams<sup>19)</sup>によれば年間  $2 \times 10^{14}$ gの有機化合物が降水によって大気から海洋へ除去されていると推定されている。また乾性沈着とは地表や海面への炭化水素の吸着・吸収による大気からの除去機構である。海面への沈着量はその炭化水素の溶解度や飽和蒸気圧、海面近傍での炭化水素濃度によって制御される。DuceとGagosian<sup>20)</sup>は湿性及び乾性沈着によるn-C<sub>10</sub>からn-C<sub>30</sub>の直鎖状パラフィンの全地球規模での海洋への取り込みの見積もりを行い、 $(0.04 \sim 0.4) \times 10^{12}$ g/yと推定した。この値は石油起源の炭化水素の海洋への取り込み( $3.3 \times 10^{12}$ g/y)量の1~12%に対応する。

大気中に存在する炭化水素はNO<sub>x</sub>共存下でOHラジカルやオゾンと反応して酸化生成物や有機

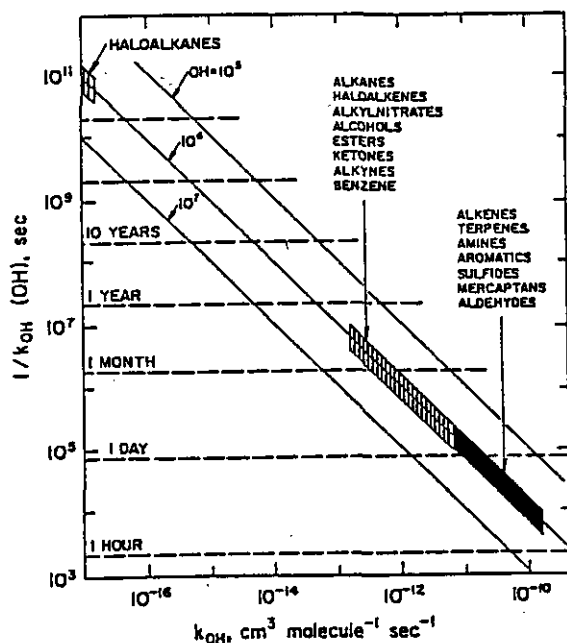


図6 OHラジカルとの反応に基づくガス状有機化合物の大気中の寿命<sup>3)</sup>

エアロゾルに変化する。その光酸化反応機構については他に詳細に論じられている<sup>21)</sup>のでここでは触れない。ただ簡単にいえば、パラフィン系炭化水素や低分子量のオレフィン系炭化水素の場合、COやCO<sub>2</sub>などのガス状酸化生成物を生成し易く、一方、テルペン類などのような大きなオレフィン系炭化水素や芳香族炭化水素の場合、有機エアロゾルを生成させる傾向がある。先にC<sub>2</sub>~C<sub>5</sub>の炭化水素についてはそのOHラジカルとの反応に基づく大気中の寿命を表4に示したけれども、図6に炭化水素全体の一般的な寿命を示した。高反応性のオレフィン(アルケン)やテルペン類などの寿命は1日以下であるのに対し、極めて反応性の低いハロアルカンの場合は約3000年も大気中に留まることになる。

## 5 最後に

以上、地球規模での炭化水素の濃度分布状態やその発生・消滅過程について簡単に概観したが、まだ都市・工業地帯などの人為的汚染地区ほどには地球規模の非汚染遠隔地区での炭化水素の濃度測定データは少なく、また自然界における炭化水素の発生・消滅過程についての情報も限られており、それらもまだ正確なものとは言い難い状況である。したがって今後、地球規模での炭化水素の動態をより明確化していくためには、これまであまり注目されていなかった遠隔の非汚染地区での炭化水素の濃度測定データの蓄積を行うとともに、炭化水素の発生・消滅過程についてより詳細な研究を進める必要がある。また現時点の遠隔地の炭化水素測定データからも人為起源の炭化水素がそれら地点まで運ばれていることが示されているが、このような地球規模の非汚染地区まで人工汚染質が輸送されることによってこれまで保たれていた自然界のバランスがどのように変わっていくのか、今後監視していく必要がある。

## 引用文献

- 1) 国立公害研究所(1986)：地球規模大気環境問題シンポジウム報告書，133p.
- 2) 秋元 肇(1986)：地球規模の対流圏化学—メタン，CO問題を例として—，国立公害研究所研究報告，第102号，17—30.
- 3) Duce, R.A., V.A. Mohnen, P.R.Zimmerman, D.Grosjean, W.Cautreels, R.Chatfield, R.Jaenicke, J. A.Ogren, E.D.Pellizzari and G.T.Wallace (1983) : Organic material in the global troposphere. *Rev.Geophys. Space Phys.*, **21**, 921-952.
- 4) Duce,R.A. (1978) : Speculations on the budget of particulate and vapor phase non-methane organic carbon in the global tropospher. *Pure Appl. Geophys.*, **116**, 244-273.
- 5) Cofer,W.R., III (1982) : Methane and nonmethane hydrocarbon concentrations in the North and South Atlantic mariene boundary layer. *J.Geophys. Res.*, **87**, 7201-7205.
- 6) Singh, H.B. and L. J.Salas (1982) : Measurement of selected light hydrocarbons over the Pacific ocean. *Geophys. Res. Lett.*, **9**, 842-845.
- 7) Rudolph,J. and D.H.Ehhalt (1981) : Measurement of C<sub>2</sub>—C<sub>5</sub> hydrocarbons over the North Atlantic. *J.Geophys. Res.*, **86**, 11959-11964.
- 8) Rudolph,J., D.H.Ehhalt and A.Tonnissen (1981) : Vertical profiles of ethane and propane in the

- stratosphere. *J. Geophys. Res.*, **86**, 7267-7272.
- 9) Rasmussen, R.A. and M.A.K. Khalil (1983) : Atmospheric benzene and toluene. *Geophys. Res. Lett.*, **10**, 1096-1099.
  - 10) Eichmann, R., P. Neuling, G. Ketseridis, J. Hahn, R. Jaenike and C. Junge (1979) : n-Alkane studies in the troposphere I. Gas and particulate concentrations in North Atlantic air. *Atmos. Environ.*, **13**, 587-599.
  - 11) Zimmerman, P.R., R.B. Chatfield, J. Fishman, P.J. Crutzen and P.L. Hanst (1978) : Estimates on the production of CO and H<sub>2</sub> from the oxidation of hydrocarbon emissions from vegetation. *Geophys. Res. Lett.*, **5**, 679-682.
  - 12) Eichmann, R., G. Ketseridis, G. Schebeske, R. Jaenicke, J. Hahn, P. Warneck and C. Junge (1980) : n-Alkane studies in the troposphere II. Gas and particulate concentrations in Indian ocean air. *Atmos. Environ.*, **14**, 695-703.
  - 13) Giam, C.S. and E. Atlas (1980) : Enewetak experiment results. *SEAREX Newsletter.*, **3**(2), 9.
  - 14) Robinson, E. and R.D. Robbins (1971) : Emissions, concentrations, and fate of particulate atmospheric pollutants, Publ. 4076, 108p., Am. Pet. Inst., Washington, D.C.
  - 15) Seiler, W. and P. Crutzen (1980) : Estimates of gross and net fluxes of carbon between the biosphere and the atmosphere from biomass burning. *Clim. Change*, **2**, 207-247.
  - 16) Robinson, E. (1978) : Hydrocarbons in the atmosphere. *Pure Appl. Geophys.*, **116**, 372-384.
  - 17) 若松伸司・鶴野伊津志・R.A. Wadden (1984) : 非メタン炭化水素の発生源組成分布と光化学反応性の研究. 国立公害研究所研究報告, 第61号, 7-27.
  - 18) Hanst, P.L., J.W. Spence and E.O. Edney (1980) : Carbon monoxide production in photooxidation of organic molecules in the air. *Atmos. Environ.*, **14**, 1077-1088.
  - 19) Williams, P.M. (1971) : Distribution and cycling of organic matter in the oceans, *In: Organic Compounds and the Aquatic Environment*, S.D. Faust and J.V. Hunter (eds.), Marcel Dekker, New York. 145-163.
  - 20) Duce, R.A. and R.B. Gagosian (1982) : The input of atmospheric n-C<sub>10</sub> to n-C<sub>30</sub> alkanes to the ocean. *J. Geophys. Res.*, **87**, 7192-7200.
  - 21) 例えば, Atkinson, R. and A.C. Lloyd (1984) : Evaluation of kinetic and mechanistic data for modeling of photochemical smog. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13**, 315-444.



### 3 地球上におけるエチレンの放出と吸収について\*

#### Natural and Anthropogenic Sources and Fate of Atmospheric Ethylene\*

沢田信一<sup>1</sup>・戸塚 績<sup>2</sup>

Shinichi SAWADA<sup>1</sup> and Tsumugu TOTSUKA<sup>2</sup>

#### 要 旨

地表面から大気への総エチレン放出量は $35.6 \times 10^6 \text{ t} \cdot \text{y}^{-1}$ と見積もられ、その内の55%が生物によって生産された量であり、残りが人為的に放出された量と見積もられた。生物生産によるエチレン放出量の84%が陸上生態系から、残りが水界生態系によるものであった。最大の人為的なエチレン放出はバイオマス燃焼によるものであり、それは人為的な全放出量の88%を占め、化石燃料の燃焼の際の放出量は11%を占めた。大気へ放出された全エチレン量の97%がOHラジカルあるいは $\text{O}_3$ との反応によって速やかに分解され、そのために大気中におけるエチレンの滞留時間は極めて短く2~4日間と計算された。残りのエチレン(3%)は乱流拡散によって、成層圏に輸送されると見積もられた。

#### Abstract

This study attempted to estimate the amount of ethylene emitted into the atmosphere from natural and anthropogenic sources and to determine the fate of atmospheric ethylene. The total emission from the global surface was estimated to be  $35.6 \times 10^6 \text{ t} \cdot \text{y}^{-1}$ , of which 55% was released from natural sources and 45% from anthropogenic sources. Releases from the terrestrial and aquatic ecosystems comprised 84 and 16% of the natural emissions, respectively. Biomass burning in terrestrial ecosystems to clear land for agriculture was the largest anthropogenic source (88%); the combustion of various fossil fuels amounts to only a small fraction (11%) of anthropogenic emissions. The relative amounts of ethylene destroyed by reactions with OH radical and  $\text{O}_3$  in the troposphere were estimated to be 89 and 8%, respectively. The remaining 3% of the atmospheric ethylene was transported into the

---

\*本報告はSawada & Tostuka (1986): Natural and anthropogenic sources and fate of atomospheric ethylene. Atmos. Environ., 20, 821-832. の主要部分と、沢田・翠川・加藤・花井(1984): 生態系におけるエチレンの動態に関する基礎的研究, 日産科学振興財団研究報告書, 7, 9-33で発表したものをまとめた。

1. 昭和58~60年度 国立公害研究所客員研究員(弘前大学理学部 〒036 青森県弘前市文京町3)

Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present address: Faculty of Science, Hirosaki University, Hirosaki 036 Japan.

2. 国立公害研究所 生物環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2

Environmental Biology Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

stratosphere. The atmospheric lifetime of ethylene was estimated to be between 2 and 4 days.

## 1 はじめに

エチレンは本来植物が生産し、植物ホルモンとして微量で強力な生理活性を有し、植物自身の生長過程を調節している物質である<sup>1)</sup>。この植物によるエチレン生産は、環境ストレスによって促進されることが知られている<sup>2)</sup>。

一方、エチレンは人為的には化石燃料の燃焼、ゴミの焼却、生態系の改変あるいは破壊に伴った有機物の焼却などの際、及びエチレン・プラントからの漏えいによって大気に放出される。これらの人為的なエチレン放出量は、19世紀以後の人口増加と工業化と共に急激に増加しつつあると考えられる。そして、都市周辺の汚染された大気中では、エチレン濃度が植物に対して被害を与えるレベルに達することもありうるということが報告されている<sup>2-5)</sup>。

したがって、地球上におけるエチレンの動態を明らかにすることによって、地球的規模の環境問題等の生態系への影響を検討する際の基礎資料を提供しうると考えられる。

## 2 自然界におけるエチレン放出量の算出

陸上生態系におけるエチレン放出量の算出は、植物現存量と土壌有機物量を基礎として行った。依田<sup>6)</sup>が区分した各種生態系群ごとの植物現存量と土壌有機物量の値を、WhittakerとLikens<sup>7)</sup>が区分した各種生態系群に再構成しなおした(表1)。植物体によるエチレン放出は葉及び枝からのみ行われるものと仮定し、植物体現存量当たりの葉枝量の平均的な割合を検討した。その結果、木本植物及び草本植物のその平均的な割合は、それぞれ0.3と1.0であった<sup>8)</sup>。植物体からのエチレン放出量をその生重量当たりで計算するために、乾重量と生重量の平均的な比率を検討した。その結果、木本植物と草本植物におけるその比率は3と5であった<sup>9)</sup>。表1に示した8)温帯草原、12)耕地、そして13)沼地と湿原の各生態系群を構成する植物はすべて草本植物であり、その他の生態系を構成する主要な植物は木本植物であると仮定した。

我々の実験結果及びこれまでに報告されている各種植物の葉枝からのエチレン放出速度の平均値は、植物種によらずほぼ一定で、 $1.0 \sim 1.5 \text{ n/C}_2\text{H}_4 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{f.w.} \cdot \text{h}^{-1}$  (f.w.=fresh weight)の範囲にあった(表2)。これらの値の平均値  $1.2 \text{ n/C}_2\text{H}_4 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{f.w.} \cdot \text{h}^{-1}$  を各種生態系群における植物体からのエチレン放出量の算出に用いた。

地表面におけるエチレン放出あるいは吸収について検討した結果、 $A_0$ 層は好気条件下で多量のエチレン放出をすることが認められた(表3)。しかし、 $A_0$ 層以下の土壌は、嫌気条件下でエチレン分圧が高ければエチレン吸収を行うこと、また、好気あるいは嫌気条件下でエチレン放出が行われる場合でも、その放出量は $A_0$ 層からの放出量に比べわずかであることが認められた。一般には各種生態系群の地表面は、 $A_0$ 層で覆われているので、各種生態系群における平均的な

表1 地球上の陸上生態系から放出されるエチレン量<sup>6,7)</sup>(本文参照)

Ecosystem types	Area ( $\times 10^8 \text{km}^2$ )	Biomass		Organic matter of soil(d.w)		Growing Periods (days)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> emission from		
		Total (d.w.) ( $\times 10^8 \text{t}$ )	Shoot (f.w.) ( $\times 10^8 \text{t}$ )	Total ( $\times 10^9 \text{t}$ )	A <sub>0</sub> layer		Biomass	A <sub>0</sub> layer	Total
1) Tropical rain forest	5	220	198	66	13	365	2.6	0.2	2.8
2) Tropical seasonal forest	13	374	337	211	42	270	3.3	0.4	3.7
3) Temperate evergreen forest	4	86	77	92	18	365	1.0	0.2	1.2
4) Temperate deciduous forest	7	125	123	198	40	180	0.8	0.3	1.1
5) Coniferous forest	14	316	284	541	108	180	1.8	0.7	2.5
6) Woodland and shrubland	8	88	79	176	35	240	0.7	0.3	1.0
7) Savanna	13	15	14	229	46	240	0.1	0.4	0.5
8) Temperate grassland	9	20	100	297	59	180	0.7	0.4	1.1
9) Tundra and alpine	8	9	8	352	70	90	0.0	0.2	0.2
10) Desert shrub	18	9	8	40	8	180	0.1	0.1	0.2
11) Extreme desert	24	2	2	0	0	180	0.0	0.0	0.0
12) Cultivated land	14	31	155	185	37	240	1.3	0.3	1.6
13) Swamp and marsh	2	9	45	44	9	180	0.3	0.1	0.4
14) Others <sup>a)</sup>	8	33	30	95	19	180	0.2	0.1	0.3
Total terrestrial ecosystem	147	1337	1460	2526	504		12.9	3.7	16.6

a) 放棄地, 住宅地, 道路, その他を含む

表2 植物体地上部からのエチレン放出速度

Plant types	Numbers of data	Temperature range for measurement (C)	Rates of C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> emission	
			Range	Approximate mean (n/g <sup>-1</sup> f.w.h <sup>-1</sup> )
Grass	5 <sup>a)</sup>	18-26	0.7-1.8	1.0
Herb	17 <sup>b)</sup>	18-29	0.5-3.6	1.2
Tree	8 <sup>c)</sup>	20-26	0.5-2.6	1.5
Mean				1.2

a) 10-12 b) 13-20 c) 21-24

A<sub>0</sub>層の量を計算した。その結果、A<sub>0</sub>層は平均して土壌有機物量の20%であった<sup>40)</sup>。

そして、好気条件下での各種生態系群の地表面にA<sub>0</sub>層が堆積した状態での有機物当たりのエチレン放出速度は、A<sub>0</sub>におけるその放出速度の平均値 $29.4 \text{ n/C}_2\text{H}_4 \text{ g}^{-1} \text{ d.w. d}^{-1}$  (d.w.=dry weight) であると仮定した。表2、3に示した植物体及びA<sub>0</sub>層からのエチレン放出速度の測定は、それぞれ18~29℃及び24℃の範囲で行われていた。しかし、ここでの各種生態系群におけるエチレン放出量の算出においては、両者のエチレン放出速度は温度依存性がなく、植物の生育期間を通じ

表3 土壌表面におけるエチレンの放出と分解の速度

Materials	Numbers of data	Soil characters		Measurement conditions				Rate	
		pH	Organic carbon (%)	Temperature (°C)	Water content (%)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> content (ppm)	Air/N <sup>2</sup>	Range	Approximate mean (ng <sup>-1</sup> f.w.d <sup>-1</sup> )
Soil	21 <sup>a)</sup>	4.2-7.2	0.4-38	20-35	30-300		N <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> emission	
Soil	7 <sup>b)</sup>	3.5-7.9	0.7- 9	20-30	25-200		Air	0.1-3.2	1.0
A <sub>0</sub>	6 <sup>c)</sup>	3.5-5.6	100	24			Air	0.4-3.6	1.3
								2.0-647	29.4
								C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> degradation	
Soil	16 <sup>d)</sup>	4.8-7.7	0.5-46.7	18-30	35-200	3.1-175	Air	8.0-100	14.8

a) 25-29, 31, 35    b) 25, 26, 32-35, 40    c) 36    d) 30, 35, 37-39

て一定であると仮定した。さらに、各種生態系群における植物体及び地表面からのエチレン放出は、植物の生育期間にのみ行われるものとし、各種生態系群における植物の生育期間を表1に示す日数と仮定した。

SwinnertonとLamontagne<sup>41)</sup>は、太平洋あるいは大西洋の77°N~52°Sの汚染されていない表面海水中のエチレン濃度は、0.7~12.1n/l・l<sup>-1</sup>の範囲にあったと述べている。またLamontagneら<sup>42)</sup>は太平洋の21°N~75°Sにおいて、エチレン濃度は1.7~11.2n/l・l<sup>-1</sup>の範囲にあったと報告している。他方において、RasmussenとKhalil<sup>43)</sup>は、大気境界層において、多数のエチレン濃度測定を行い、北及び南半球における平均エチレン濃度はそれぞれ0.08±0.03ppb及び0.10±0.04ppbであったと述べている。以上の結果から、エチレンの海洋における濃度は、McAuliffe<sup>44)</sup>の示したエチレンの水への溶解度から計算された大気中のエチレンの水に対する平衡濃度よりも、少なくとも、60倍高い。したがって、常にエチレンは海洋から大気へ放出されている。そこで、下記に示す大気と水面との間における気体の交換式を用いて、海洋から大気へのエチレン放出量を計算した。

$$F = k(C_w - hC_a)$$

F : 気体の水面から大気へのフラックス

k : 水と大気間の気体交換係数 (piston velocity, Broecker と Peng<sup>45)</sup>)

C<sub>w</sub> : 水の表面混合層における気体濃度

C<sub>a</sub> : 大気中の平均気体濃度

h : 気体の水に対する溶解度

表4に、Pengら<sup>46)</sup>の測定した太平洋及び大西洋の各緯度別の海水境界層の平均的な厚さとCO<sub>2</sub>の分子拡散係数(1.9×10<sup>-5</sup>cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>at 24°C, Himmelblau)<sup>47)</sup>から計算した、大気と水の間CO<sub>2</sub>交換係数、表面海水温度、及びSwinnertonとLamontagne<sup>41)</sup>とLamontagneら<sup>42)</sup>が太平洋と

表4 海洋における表面水温, ガス交換(水面→大気)係数及び表面のエチレン濃度の緯度による変化

	Temperature of surface water <sup>a)</sup> (°C)	Gas exchange coefficient water to air <sup>b)</sup> ( $\times 10^2 \text{cmday}^{-1}$ )	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> concentration in surface water <sup>c)</sup> (nl/l <sup>-1</sup> )
40°N-70°N	11.1	3.52	3.5
15°N-40°N	25.3	3.57	7.4
15°N-15°S	27.0	2.88	4.9
15°S-40°S	23.7	3.98	3.1
40°S-70°S	6.4	5.80	4.6
Mean	20.1	3.95	4.7

<sup>a)</sup> Peng *et al.* (1979)<sup>46)</sup>のデータにより算出。 <sup>b)</sup> Peng *et al.*(1979)<sup>46)</sup>のデータにより算出。 <sup>c)</sup> Swinnerton and Lamontagne(1974)<sup>41)</sup>と Lamontagne *et al.* (1975)<sup>42)</sup>のデータにより算出。

大西洋で測定した表面海水中のエチレン濃度の緯度別の平均値を示す。70°N~70°Sの表面海水の平均温度は20.1°C、大気と海水の間の平均CO<sub>2</sub>交換係数は $3.95 \times 10^2 \text{cmday}^{-1}$ 、そして表面海水中の平均エチレン濃度は $4.7 \text{nl} \cdot \text{l}^{-1}$ であった。そこで、大気と海水との間のエチレンの交換係数はCO<sub>2</sub>のそれと等しいと仮定し、これらの数値を上記の大気と水面との間における気体交換式に入れ、海洋から大気へのエチレンのフラックスを計算した( $1.7 \times 10^{-9} \text{g/cm}^2 \text{d}$ )。この計算において、RasmussenとKhalil<sup>43)</sup>の報告している南北両半球のエチレン濃度の平均値0.11ppbを、また海水へのエチレンの溶解度は、McAuliffe<sup>44)</sup>が測定した水への溶解度( $0.113 \text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$ 、室温)を用いた( $3.1 \times 10^6 \text{t/y}$ )。

SwinnertonとLamontagne<sup>41)</sup>は極度に汚染されていると考えられる、マイアミの海岸とマイアミ湾のドックそしてミシシッピー川の河口の三角州においては、海水中的エチレン濃度は、外洋におけるその濃度よりも高く $26 \sim 35 \text{nl} \cdot \text{l}^{-1}$ であったと報告している。また、ニチナット湖、ヨーク川、及びポトマック川の淡水中では、エチレン濃度は外洋におけるその濃度と同じ範囲の $4.8 \sim 13.0 \text{nl} \cdot \text{l}^{-1}$ であったと述べている。したがって、汚染によって海水中的エチレン濃度の高い海域はごく限られており、また陸水生態系の淡水の多くは海洋と同じ濃度範囲のエチレンを含むと仮定した。そこで、上記のフラックスの式が地球上の全海洋及び陸水生態系に適用されるものとして、全水界面積 $365 \times 10^6 \text{km}^2$ における、水面から大気へのエチレン放出量を計算した。

火山活動によって放出されるガス中のエチレン量の測定例は、極めてまれであるが、Stoiberら<sup>45)</sup>によれば、火山ガス中のエチレン量は同時に含まれているメタン量の1/30と少ない。また油田あるいはガス田から放出される、いわゆる天然ガスの主成分はメタン、プロパンそしてブタンなどであり、同時に含まれているその他の炭化水素類もほとんどが飽和型であることが知られている。したがって、火山性ガス及び油田あるいはガス田から放出される天然ガス中のエチレン含量は極めて低いと考えられるので、自然界から大気へのエチレン放出量の算出においては考慮されていない。

### 3 人為的なエチレン放出量の算出

1980年における、全世界での各種化石燃料消費量と工業用エチレン生産量を表5に示す<sup>49,50)</sup>。また、世界全体における、ゴミ焼却量は米国におけるその量の5倍であると仮定した<sup>51)</sup>。地球上における、各種陸上生態系の改変あるいは破壊に伴った全炭素放出量の算出のための諸要素については不明確な点が多く、全炭素放出量の推定値は $0.4\sim 20\times 10^9\text{t}\cdot\text{y}^{-1}$ と広い範囲にある<sup>52)</sup>。ここでの計算には、Woodwellら<sup>53)</sup>の推定した炭素量( $7.8\times 10^9\text{t}\cdot\text{y}^{-1}$ )がすべて人為的な生態系の有機物燃焼の際に放出されたものと仮定し、この値を2.2倍にして、燃焼された有機物量とした。また、生態系の改変あるいは破壊に伴ったエチレン放出は有機物燃焼の際のみに生ずると仮定した。

表5 世界の主要な人為的発生源からのエチレン放出量(1980)

Sources	Source quantity	Emission factor of total hydro-carbon	Emission factor of C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> emission	
	( $\times 10^9\text{ty}^{-1}$ )	( $\times 10^{-3}\text{tt}^{-1}$ )	( $\times 10^{-3}\text{tt}^{-1}$ )	( $\times 10^6\text{ty}^{-1}$ )	(%)
Coal (total)	2.67			0.425	( 2.7)
Electric power	1.33	0.07	0.004	0.004	( 0.0)
Industrial	1.07	4.4	0.35	0.38	( 2.4)
Domestic and commercial	0.27	2.1	0.15	0.041	( 0.3)
Fuel oil (total)	2.49			1.296	( 8.2)
Gasoline	0.62		1.4	0.87	( 5.5)
Diesel fuel	0.50		0.34	0.17	( 1.1)
Electric power	0.30	0.07	0.004	0.001	( 0.0)
Industrial	0.55	5.3	0.44	0.242	( 1.5)
Domestic and commercial	0.52	0.4	0.025	0.013	( 0.1)
Gas (total)	1.06			0.000	( 0.0)
LPG	0.11	0.07	0.004	0.000	( 0.0)
Natural gas	0.95	0.00	0.00	0.000	( 0.0)
Leakage from C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> industry	0.03		1	0.032	( 0.2)
Refuse burning	0.50	2.6	0.2	0.100	( 0.6)
Ecosystem burning	15.6	10	0.9	14.04	( 88.3)
Total	23.35			15.893	(100.0)

我が国における、自動車排気ガス規制以前と以後のガソリン車における燃料消費量当たりのエチレン放出量を表6に示す。世界最大のガソリン車所有国である米国の1972年から1980年の排気ガス規制における総炭化水素規制値(非メタン炭化水素量,  $2.11\text{gkm}^{-1}$ , 1972~1974;  $0.93\text{gkm}^{-1}$ , 1975~1979;  $0.26\text{gkm}^{-1}$ )は日本における規制値にほぼ等しい。他方において、両国以外の諸外国の排ガス規制の実態は両国に比べて緩やかであるか、あるいは不明であった。自動車の耐用年数を10年と仮定すれば、1980年における我が国と米国のガソリン車の約半数が我が国の二次規制以前に製造されたものと考えられる。そこで全世界における、1980年当時使用されていた

表6 ガソリン自動車から排出されるエチレンと全炭化水素量

Year	Limits of total hydrocarbon exhaust in Japan (gkg <sup>-1</sup> )	Numbers of data source <sup>a)</sup>	Total hydrocarbon exhaust		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> exhaust	
			(gkg <sup>-1</sup> )	(t·t <sup>-1</sup> )	Range	Approximate mean (×10 <sup>-3</sup> t·t <sup>-1</sup> )
-1972		5	3.22	0.045	1.3 -5.5	3.2
1973-1975	2.94	2	1.93	0.026	1.5 -2.2	1.9
1976-	0.25	9	0.08	0.001	0.003-08	0.15

<sup>a)</sup> 54, 55, 61

ガソリン車の平均的な燃料消費量当たりのエチレン放出量は、我が国の一次及び二次規制時及び規制以前の値の平均値 $1.4 \times 10^{-3} \text{t} \cdot \text{t}^{-1}$ と仮定した。

ディーゼル車の排ガス規制は1980年まで、我が国及び米国では行われていなかった。また、ディーゼル車の燃料消費量当たりのエチレン放出量は $0.31 \sim 0.37 \times 10^{-3} \text{t} \cdot \text{t}^{-1}$ であったので、平均値 $0.34 \times 10^{-3} \text{t} \cdot \text{t}^{-1}$ を算出に用いた<sup>56,57)</sup>。

ガソリン車とディーゼル車以外での各種化石燃料を始めとする人為的な各種有機物の燃焼時のエチレン放出率は、有機物燃焼時における総炭化水素排出率とエチレン排出率の関係から求めた(図1)。この場合、各種有機物の燃焼方法別の平均総炭化水素排出率はEPA及び東京都の資料

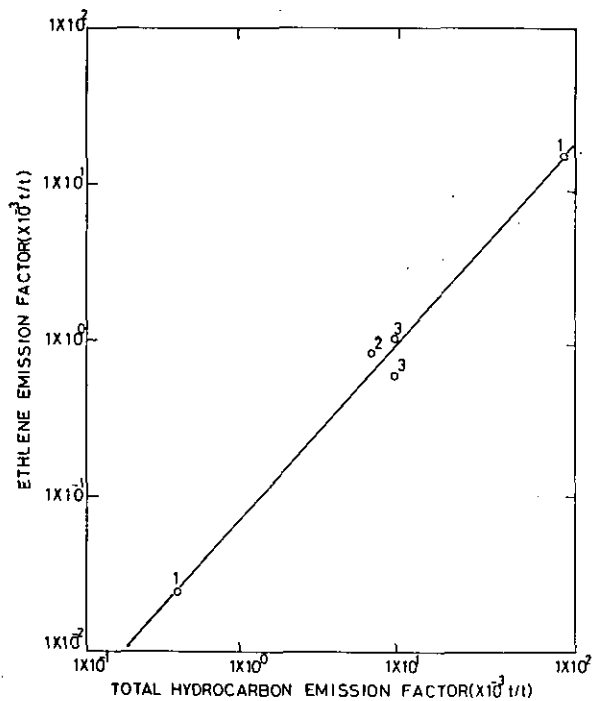


図1 エチレン放出量と全炭化水素放出量との関係

図中の数字は1: Feldsteinら<sup>55)</sup>, 2: Darleyら<sup>54)</sup>, そして3: Boubelら<sup>59)</sup>から得られたデータを示す。

を基礎にした<sup>58,60,61</sup>)。また、エチレン工業における、原料のエチレン生産からその加工過程までの間におけるエチレン漏えい率については、資料が少ないが、 $1 \sim 40 \times 10^{-3} \text{t} \cdot \text{t}^{-1}$ の範囲に見積もられている<sup>62</sup>)。ここではエチレンの漏えい率を $1 \times 10^{-3} \text{t} \cdot \text{t}^{-1}$ と仮定した<sup>63</sup>)。

#### 4 対流圏におけるエチレンの分解量と対流圏外へのその移出量の算出

大気中に放出されたエチレンは、主として、対流圏に存在する光化学反応生成物質であるOHラジカル及び $\text{O}_3$ によって分解される。エチレンの大部分はOHラジカルと速やかに反応し、 $\text{O}_2$ 及びNOの存在では $\text{CH}_2\text{O}$ 、そして $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ まで分解される<sup>64-67</sup>)。また一部のエチレンは $\text{O}_3$ と反応し、多くの場合 $\text{CH}_2\text{O}$ 、そしてCO及び $\text{CO}_2$ と $\text{H}_2\text{O}$ までに分解される<sup>68,69</sup>)。

エチレンは二重結合を有した分子であるため、大気中ではOHラジカルまたは $\text{O}_3$ と速やかに反応し、またその大気滞留時間も極めて短いと考えられる。したがって、地表から放出されたエチレンは、大気中で垂直方向及び水平方向での大気との十分な混合を受ける以前に、速やかにOHラジカルあるいは $\text{O}_3$ によって反応を受けると考えられる。そこで、エチレンとOHラジカルあるいは $\text{O}_3$ との反応量の計算においては、これら三つの分子の密度の南北両半球及び高度別分布状態を考慮に入れた。

図2にRasmussenとKhalil<sup>43</sup>)のデータから計算した南北両半球の対流圏内における、エチレン密度の高度別分布を示す。これまでに実測されたあるいは計算によって求められた、対流圏に存在するOHラジカルの平均密度は報告によって大きく異なっており、北半球における平均OHラ

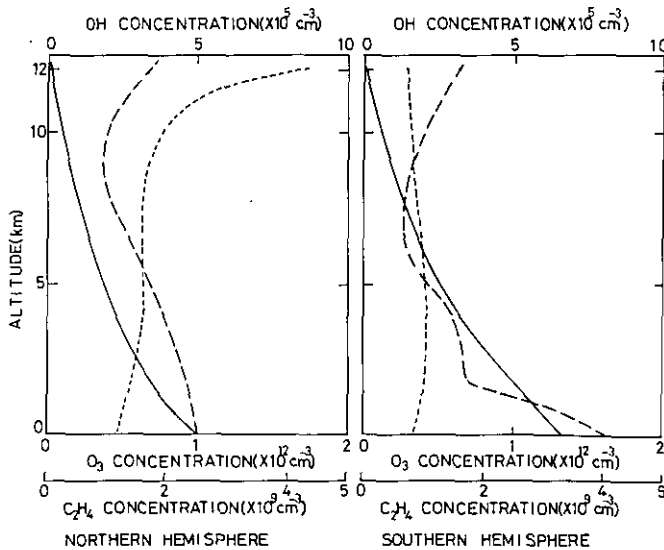


図2 南北両半球におけるエチレン、OHラジカル、及びオゾンの年間平均濃度の高さによる変化

実線はエチレン濃度、長い破線はOHラジカル濃度、短い破線はオゾン濃度を示す。



ジカル密度は $2.6\sim 41\times 10^5\text{molecule cm}^{-3}$ の範囲に、また北半球と南半球における平均密度の比率は $0.9\sim 3.8$ 倍の範囲にあると報告されている<sup>70)</sup>。ここでのエチレン分解量の計算には、FishmanとCrutzen<sup>71)</sup>によって計算で求められた値を用いた(図2)。彼らの計算した北半球における年間の日平均OHラジカルの密度は $3.3\times 10^5\text{molecule cm}^{-3}$ 、また北半球と南半球のその密度の比率は $0.9$ であった。これまでに測定されたエチレンとOHラジカルの間の反応定数は $5.3\sim 10.8\times 10^{-12}\text{cm}^3\text{ molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ の範囲にある<sup>72)</sup>。ここでは、Atkinsonら<sup>72)</sup>の測定した反応定数 $2.18\times 10^{-12}e^{(700\pm 300/RT)}\text{cm}^3\text{ molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [( $7.85\pm 0.79$ ) $\times 10^{-12}\text{cm}^3\text{ molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  at  $26^\circ\text{C}$ ]を用いた。

エチレンと $\text{O}_3$ の反応量の計算には、SeilerとFishman<sup>73)</sup>の測定データから計算した対流圏内の南北半球における高度別の平均 $\text{O}_3$ 密度をここでは用いた(図2)。これまでに測定されたエチレンと $\text{O}_3$ との間の反応定数は $1.2\sim 3.0\times 10^{-18}\text{cm}^3\text{ molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ の範囲にあった<sup>74)</sup>。ここでは、Japarら<sup>75)</sup>による反応定数の実測値 $1.9\times 10^{-18}\text{cm}^3\text{ molecule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ を用いた(表7)。対流圏における、エチレンとOHラジカルまたは $\text{O}_3$ との反応量の計算には、U. S. Standard Atmosphere Supplements<sup>74)</sup>の資料を用いた。また、eddy diffusionによる対流圏から成層圏へのエチレンの移動量の計算においては、垂直方向への分子拡散係数は $1\times 10^9\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ とした。

## 5 地球上から大気へのエチレン放出量

1) 節で述べた手順にしたがって算出された自然生態系からのエチレン放出量のうちで陸上生態系からは、 $16.6\times 10^6\text{t}\cdot\text{y}^{-1}$ 、また、水界生態系からは $3.1\times 10^6\text{t}\cdot\text{y}^{-1}$ の放出量が見積もられ、両者を合わせた全地上の自然界からのエチレン放出量は、 $19.7\times 10^6\text{t}\cdot\text{y}^{-1}$ となった(表8、図3)。また、陸上生態系からのエチレン放出量の78%が植物体から、残りの22%が土壌からによるものであった(表1)。

3節で述べた手順にしたがって算出された人為的な全エチレン放出量は $15.9\times 10^6\text{t}\cdot\text{y}^{-1}$ であった(表8)。

この値は自然界からの全エチレン放出量に匹敵する大きさであった。しかし、この人為的なエチレン放出量のうちで、化石燃料の消費時、ゴミ焼却時及びエチレン工業からの漏えいなどによる放出量の占める割合は少なく、全体の11.1%にすぎなかった。

表7 対流圏におけるオキシダントとエチレンとの反応定数

Oxidants	Reactions	Rate constants ( $\text{cm}^3\text{molecules}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	References
OH radical	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_3$	$2.18 \times 10^{-12} e^{(700 \pm 300/RT)}$	Atkinson <i>et al.</i> (1977) <sup>72)</sup>
	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$		
$\text{O}_3$	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$1.9 \times 10^{-18}$	Japar <i>et al.</i> (1984) <sup>75)</sup>
	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_2$		

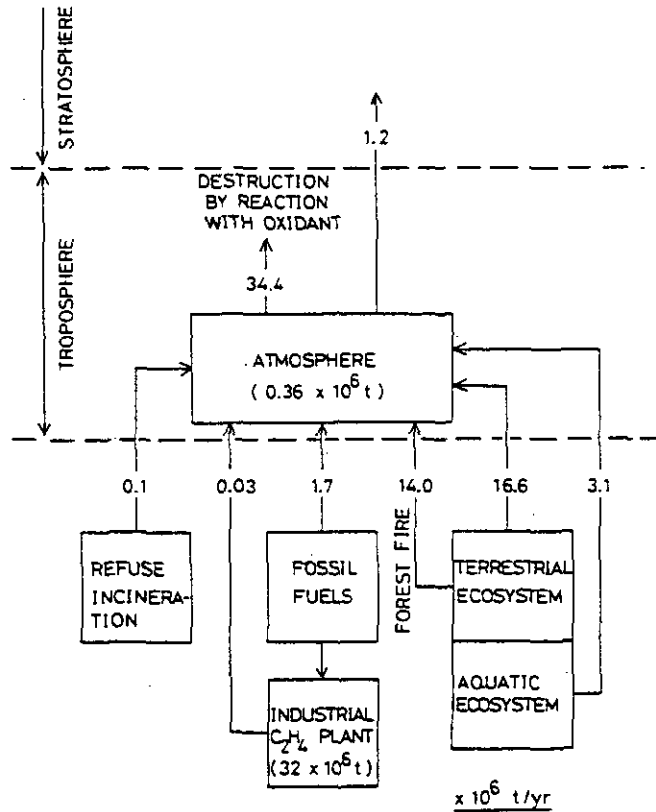


図3 自然発生源と人工発生源からのエチレンの放出と挙動

表8 地球上のエチレンの収支

Sources or sinks	Source quantity ( $\times 10^9 \text{ ty}^{-1}$ )	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> quantity ( $\times 10^6 \text{ ty}^{-1}$ )	(%)
<b>Sources</b>			
Natural (total)		19.7	( 55.3)
Terrestrial ecosystem	3683	16.6	( 46.6)
Aquatic ecosystem		3.1	( 8.7)
Anthropogenic (total)	23.35	15.89	( 44.7)
Coal combustion	2.67	0.43	( 1.2)
Fuel oil combustion	2.49	1.30	( 5.6)
Gas combustion	1.06	0.00	( 0.0)
Refuse incineration	0.50	0.10	( 0.3)
Leakage from C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> plant	0.03	0.03	( 0.1)
Forest fire in ecosystem	15.6	14.04	( 39.5)
<b>Total sources</b>		<b>35.59</b>	<b>(100.0)</b>
<b>Sinks</b>			
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + OH → CH <sub>2</sub> (OH)CH <sub>2</sub>		36.99	( 75.8)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + O <sub>3</sub> → products		10.1	( 20.7)
Into stratosphere		1.7	( 3.5)
<b>Total sinks</b>		<b>48.7</b>	<b>(100.0)</b>

陸上生態系の改変または破壊に伴った有機物の燃焼量の計算の基礎として、Woodwellら<sup>53)</sup>の全炭素放出量の推定値 $7.8 \times 10^6 \text{t} \cdot \text{y}^{-1}$ をここでは用いたが、Wong<sup>76)</sup>も同様に $6.3 \times 10^6 \text{t} \cdot \text{y}^{-1}$ という大きな値を見積もっている。また、Darley<sup>54)</sup>及びBoubelら<sup>59)</sup>は野外での植物体の不完全燃焼の際には、総炭化水素とエチレンの排出率は、化石燃料その他の有機物のより完全な燃焼方法による燃焼に比べ非常に大きな値になることを報告している。この二つの理由で、生態系の改変あるいは破壊の際の有機物燃焼によるエチレン放出量は $14.0 \times 10^6 \text{t} \cdot \text{y}^{-1}$ と極めて大きく見積もられ、この値は人為的に放出された全エチレン量の88.3%に達した。

地球上での自然界及び人為的な全エチレン放出量は $35.6 \times 10^6 \text{t} \cdot \text{y}^{-1}$ と見積もられ、このうち、自然界の生物による放出量は約半分の54%であった。大気中に存在する炭化水素収支に大きな影響を持ち、生物起源の炭化水素として知られている、メタンとテルペン類の大気への放出量は、それぞれ $400 \sim 1,500$ 及び $180 \sim 830 \times 10^6 \text{t} \cdot \text{y}^{-1}$ の範囲と見積もられている<sup>77,78)</sup>。したがって、生物起源のエチレン放出量の大気中の炭化水素収支に対する影響は、メタン及びテルペン類に比べ大きくないと考えられる。

Abelesら<sup>62)</sup>は1966年当時の米国における全エチレン放出量を $13.5 \times 10^6 \text{t} \cdot \text{y}^{-1}$ と見積もり、この量の90%以上がガソリン車から排出されるエチレンであると推定した。この場合、自動車によるガソリン消費当たりのエチレン排出率を $50 \times 10^{-3} \text{t} \cdot \text{t}^{-1}$ と仮定した。この割合は、当時の米国のガソリン車での実測値と比較して10倍も高い<sup>54,55)</sup>。

地球全体、陸上生態系、水界生態系及び都市域 ( $3 \times 10^6 \text{km}^2$ )<sup>6)</sup>における面積当たりのエチレン放出量は、それぞれ0.068, 0.22, 0.006そして $0.82 \text{gm}^{-2} \cdot \text{y}^{-1}$ であった。したがって、水界生態系の面積当たりのエチレン放出量は、陸上生態系のそれと比べて非常に低く、1/30であった。また、人口が集中し、化石燃料の消費の大部分を占めている、都市域における面積当たりのエチレン放出量は陸上生態系のその約4倍であった。

## 6 地球上から放出されたエチレンの対流圏における動態

大気に放出されたエチレンの分解過程の一つにA<sub>0</sub>層に覆われてない土壤面における分解過程がある(表3)。この土壤における分解過程は、土壤面に接する気相が好氣的条件であり、しかも、高いエチレン分圧を示す場合に活発に行われる。以上の理由で、この土壤によるエチレンの分解過程は地球では極めて限られた範囲で行われていると考えられるので、ここでは考慮されていない。

したがって、ここでは地表から大気へ放出されたエチレンの分解過程としては、対流圏に存在する光化学反応生成物質で、特に多量に存在し、反応性の高いOHラジカルとO<sub>3</sub>とエチレンとの反応のみを考慮した。対流圏内における、エチレンのOHラジカルとの反応量は $36.9 \times 10^6 \text{t} \cdot \text{y}^{-1}$ 、またO<sub>3</sub>との反応量は $10.1 \times 10^6 \text{t} \cdot \text{y}^{-1}$ と算出された(表8)。したがって、大気中に放出されたエチレン量の2/3以上がOHラジカルとの反応によって分解される。大気中に放出されたエチ

レンで対流圏内で分解を受けずに、eddy diffusionによって成層圏に運ばれる量は $1.7 \times 10^6 \text{t} \cdot \text{y}^{-1}$ とごくわずかであった。対流圏における、エチレンの全sink量は $48.9 \times 10^6 \text{t} \cdot \text{y}^{-1}$ と見積もられた(表8)。この値は同時に計算された、地球上でのエチレンの全source量(放出量)に比べ $13.6 \times 10^6 \text{t} \cdot \text{y}^{-1}$ 多かった。

図2に示した対流圏における、高度別のエチレン密度分布から計算した対流圏内に存在する全エチレン量は $0.36 \times 10^6 \text{t}$ であった。この値と上記の地球上でのエチレンの全source量及び対流圏における全sink量から計算した、大気中におけるエチレンの滞留時間は3～4日間と非常に短かった。

人為的なエチレン放出量の中で、特に陸上生態系の改変あるいは破壊の際のエチレン放出量は極めて多く、自然界の生物起源のエチレン放出量に匹敵した。しかし、大気中のエチレンの滞留時間が3～4日間と非常に短いこと、さらに、この生態系の破壊が、主として、低緯度地帯を中心に行われており、この地帯では垂直方向への大気移動が活発に行われている。以上の二つの理由で、この人為的に多量に放出されるエチレンが大気中のその濃度を高めることによって、植物ホルモンとして、植物に対して影響を与えるのは、破壊が進行中の生態系の周辺部分の極めて限られた地域であり、地球的な規模での大きな影響力を持つことはないと考えられる。

しかし、Abeles<sup>2)</sup>が総説しているように、交通量の多い道路周辺、あるいは多量の化石燃料の消費を行っている工業地帯周辺などの限られた地域では、人為的に放出された多量のエチレンによって、汚染大気中のその濃度が高められ、極所的ではあるが、植物特に作物及び園芸作物に生理的傷害を与えることがある<sup>4-5)</sup>。

## 7 まとめ

本研究では地球上から大気へ放出されるエチレンの総量と大気中における挙動について推定を試みた。

地表面から大気への総エチレン放出量は $35.6 \times 10^6 \text{t} \cdot \text{y}^{-1}$ と見積もられ、その内の55%が生物によって生産された量であり、残りの45%が人為的に放出された量と見積もられた。生物生産によるエチレン放出量の84%が陸上生態系から、残りの16%が水界生態系によるものであった。最大の人為的なエチレン放出はバイオマス燃焼によるものであり、それは人為的な全放出量の88%を占め、また化石燃料の燃焼の際の放出量は11%を占めるにすぎなかった。

大気へ放出された全エチレン量の97%がOHラジカルあるいは $\text{O}_3$ との反応によって速やかに分解され、そのために大気中におけるエチレンの滞留時間は極めて短く2～4日間と計算された。残りの大気中へ放出されたエチレン(3%)は乱流拡散によって、成層圏に輸送されると見積もられた。

最大の人為的なエチレン放出は熱帯降雨林の破壊の際の多量のバイオマス燃焼であり、それによって高まった周囲の大気中のエチレン濃度は周囲の植生及び栽培作物に対して生理的被害を与

える可能性が考えられる。一方、エチレンの大気中における滞留時間が極めて短いこと、及び低緯度地帯においては、垂直方向への大気の循環が活発であることから、このバイオマス燃焼による高濃度エチレンの地球規模での生態系への影響は少ないと思われる。

大気中に含まれる高濃度エチレンはA<sub>0</sub>層(リター層)以下の土壌によって、好氣的条件下で活発に分解される。したがって、交通量の多い道路の周辺及び化学工業地帯のような多量の化石燃料の燃焼によってエチレンが放出されている地域においては、A<sub>0</sub>層によって被われていない土壌によるエチレンの分解が重要な吸収源となる可能性が考えられる。

#### 引用文献

- 1) Lieberman, M. (1979) : Biosynthesis and action of ethylene. *Ann. Rev. Plant Physiol.*, **30**, 533-591.
- 2) Abeles, F.B. (1973) : Ethylene in Plant Biology. Academic Press, N.Y.
- 3) Abeles, F.B. and H.E.Heggstad (1973) : Ethylene : An urban air pollutant. *J. Air Pollut. Control. Assoc.*, **23**, 517-521.
- 4) Clayton, G.D. and T.S.Platt (1967) : Evaluation of ethylene as an air pollutant affecting plant life, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **28**, 151-160.
- 5) Stahl, Q.R. (1969) : Preliminary air pollution survey of ethylene. *Nat. Air Pollut. Control. Admin. Publ.No.APTD*, 69-35.
- 6) 依田恭二(1982) : 陸地生態系の大気炭酸ガス濃度に及ぼす影響. *地球化学*, **16**, 78-85.
- 7) Whittaker, R.H. and G.E. Likens (1973) : Primary production : The biosphere and man. *Hum. Ecol.*, **1**, 357-369.
- 8) 堤 利夫(1973) : 陸地生態系の生産量Ib—森林中の物質循環. *生態学講義*, 共立出版, 東京.
- 9) Westlake, D.F. (1963) : Comparisons of plant productivity. *Biol. Rev.*, **38**, 385-125.
- 10) Craker, L.F., J.J.Fillatti and L. Grant (1982) : A rapid quantitative bioassay for detecting phototoxic gases using stress-ethylene. *Atmos. Environ.*, **16**, 371-374.
- 11) Peiser, G.D. and S.F.Yang (1979) : Ethylene and ethane production from sulfur dioxide-injured plants. *Plant Physiol.*, **63**, 142-145.
- 12) Wright, S.T.C. (1977) : The relationship between leaf water potential ( $\phi$ leaf) and the levels of abscisic acid and ethylene in excised wheat leaves. *Planta*, **134**, 183-189.
- 13) Aharoni, N. (1978) : Relationship between leaf water status and endogenous ethylene in detached leaves. *Plant Physiol.*, **61**, 658-662.
- 14) Beyer, Jr.E.M. and P.W. Morgan (1971) : The role of ethylene modification of auxin transport. *Plant Physiol.*, **48**, 208-212.
- 15) Chadwick, A.V. and S.P.Burg (1967) : An explanation of the inhibition of root growth caused by indole-3-acetic acid. *Plant Physiol.*, **42**, 415-420.
- 16) Hall, W.C., B.B.Truchelut, C.L.Leinweber and F.A.Herrero (1957) : Ethylene production by the cotton plant and its effects under experimental and field conditions. *Physiol. Plant.*, **10**, 306-317.
- 17) Kang, B.G. and P.M.Ray (1969) : Ethylene and carbon dioxide as mediators in the response of the bean hypocotyle hook to light and auxins. *Planta*, **87**, 206-216.
- 18) McAfee, J.A. and P.W.Morgan (1971) : Rates of production and internal levels of ethylene in the vegetative cotton plant. *Plant Cell Physiol.*, **12**, 839-347.

- 19) McMichael, B.L., W.R.Jordan and R.D. Powell (1972) : An effect of water stress on ethylene production by intact cotton petioles. *Plant Physiol.*, **49**, 658-660.
- 20) Montalbini, P. and E.F.Elstner (1977) : Ethylene evolution by rustinfected, detached bean (*Phaseolus vulgaris* L.) leaves susceptible and hypersensitive to *Uromyces phaseoli*(Pers), *Wint. Planta.*, **135**, 301-306.
- 21) Bauer, J.R. and P.W.Morgan (1969) : Effects of picloram and ethylene on leaf movement in huisache and mesquite seedlings. *Plant Physiol.*, **44**, 831-838.
- 22) Ben-Yehoshua, S. and B.Aloni (1974a) : Endogenous ethylene and abscission of orange-leaf explants. *Bot. Gaz.*, **135**, 41-44.
- 23) Ben-Yehoshua, S. and B.Aloni (1974b) : Effect of water stress on ethylene production by detached leaves of valencia orange (*Citrus sinensis* Osbeck). *Plant Physiol.*, **53**, 863-865.
- 24) Erez, A. (1977) : The effect of different portions of the sunlight spectrum on ethylene evolution in peach (*Prunus persica*) apieces. *Physiol. Plant.*, **39**, 285-289
- 25) Goodlass, G. and K.A.Smith (1978a) : Effect of pH, organic matter content and nitrate on the evolution of ethylene from soils. *Soil Biol. Biochem.*, **10**, 193-199.
- 26) Goodlass, G. and K.A.Smith (1978b) : Effects of organic amendments on evolution of ethylene and other hydrocarbons from soil. *Soil Biol. Biochem.*, **10**, 201-205.
- 27) Hunt, P.G., R.B.Campell and R.A.Moreau (1980) : Factors affecting ethylene accumulation in a Norfolk sandy loam soil, *Soil Sci.*, **129**, 22-27.
- 28) Lynch, J.M. and S.H.T.Harper, (1980) : Role of substrates and anoxia in the accumulation of soil ethylene. *Soil Biol. Biochem.*, **12**, 363-367.
- 29) Smith, K.A. and S.W.F.Restall (1971) : The occurrence of ethylene in anaerobic soil. *J. Soil Sci.*, **22**, 430-443.
- 30) Smith, K.A., J.M.Bremner and M.A.Tabatabai (1973) : Sorption of gaseous atmospheric pollutants by soils. *Soil Sci.*, **116**, 313-319.
- 31) Sutherland, J.B. and R.J.Cook (1980) : Effects of chemical and heat treatments on ethylene production in soil. *Soil Biol. Biochem.*, **12**, 357-362.
- 32) Cook, R.J. and A.M.Smith (1977) : Influence of water potential on production ethylene in soil. *Can. J. Microbiol.*, **23**, 811-817.
- 33) Dutta, B.K., P.Ramarao and I.Isaac (1982) : Evidence on the biological origin of soil fugistasis. *J. Plant Dis. Prot.*, **89**, 427-434.
- 34) Wainwright, M. and C.G.Kowalenko (1977) : Effects of pesticides, lime and other amendments on soil ethylene. *Plant Siol.*, **48**, 253-258.
- 35) Yoshida, T. and M.Suzuki (1975) : Formation and degradation of ethylene in submerged rice, soils. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **21**, 129-135.
- 36) Lindberg, T., U.Granhall and B.Berg (1979) : Ethylene formation in some coniferous forest soils. *Soil Biol. Biochem.*, **11**, 637-643 .
- 37) Cornforth, I.S (1975) : The persistence of ethylene in aerobic soils. *Plant Soil.*, **42**, 85-95.
- 38) DeBont, J.M.A. (1976a) : Bacterial degradation of ethylene and the acetylene reduction test. *Can. J. Microbiol.*, **22**, 1060-1062.
- 39) DeBont, J.A.M. (1976b) : Oxidation of ethylene by soil bacteria. *Antonie van Leeuwenhoek*, **42**, 59-71.
- 40) Hunt, P.G., T.A.Matheny and R.B.Campbell and J.E.Parsons (1982) : Ethylene accumulation in southeastern coastal plain soils; Soil characteristics and oxidative-reductive involvement. *Commun. In. Soil Sci. Plant Anal.*, **13**, 267-278.

- 41) Swinnerton, J.K. and R.A. Lamontagne (1974) : Oceanic distribution of low-molecular-weight hydrocarbons baseline measurements. *Environ. Sci. Technol.*, **8**, 657-663.
- 42) Lamontagne, R.A., W.D. Smith and J.W. Swinnerton (1975) :  $C_1$ - $C_3$  hydrocarbons and chlorophyll a concentrations in the equatorial Pacific ocean. *Adv. Chem. Ser.*, **147**, 163-171.
- 43) Rasmussen, R.A. and M.A.K. Khalil (1982) : Latitudinal distributions of trace gases in and above boundary layer. *Chemosphere*, **11**, 227-235.
- 44) McAuliffe, C. (1966) : Solubility in water of paraffin, cycloparaffin, olefin, acetylene, cycloolefin, and aromatic hydrocarbons. *J. Phys. Chem.*, **70**, 1267-1275.
- 45) Broecker, W.S. and T.H. Peng (1971) : The vertical distribution of radon in the BOMEX area. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **11**, 99-108.
- 46) Peng, T.H., W.S. Broecker, G.G. Mathieu and Y.H. Li (1979) : Radon evasion rates in the Atlantic and Pacific oceans as determined during the Geosecs program. *J. Geophys. Res.*, **84**, 2471-2486.
- 47) Himmelblau, D.M. (1964) : Diffusion of dissolved gases in liquids. *Chem. Rev.*, **64**, 527-550.
- 48) Stoiber, R.E., D.C. Leggett, T.S. Jenkins, R.P. Murrmann and W.I. Rose, Jr. (1971) : Organic compounds in volcanic gas from Santiaguito volcano, Guatemala. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **82**, 2299-2302.
- 49) UN. (1981) : Year Book of World Industrial Statistics. 1980, UN, N.Y.
- 50) UN. (1981) : Year Book of World Energy Statistics. 1980, UN, N.Y.
- 51) Robinson, E. and R.C. Robbins (1968) : Sources, abundance and fate of gaseous atmospheric pollutants. SRI Report PR-6755, Stanford Research Institute, Menlo Park, California.
- 52) Houghton, R.A., J.E. Hobbie, Melillo, J.M., B. Moore., B.J. Peterson., Shauer, G.R. and G.M. Woodwell (1983) : Changes in the carbon content of terrestrial biota and soils between 1860 and 1980; A net release of CO<sub>2</sub> to the atmosphere. *Ecol. Monogra.*, **55**, 235-262.
- 53) Woodwell, G.M., R.H. Whittaker, W.A. Reiners., G.E. Likens, C.C. Delwiche and D.B. Botkin (1978) : The biota and the world carbon budget, *Science*, **199**, 141-146.
- 54) Darley, E.F., F.R. Burleson., E.H. Meteer., J.T. Middleton and V.P. Osterli (1963) : Contribution of burning of agricultural wastes to photochemical air pollution. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **16**, 685-690.
- 55) Feldstein, M., S. Duckworth., H.C. Wohlers and B. Linsky (1963) : The contribution of the open burning of land clearing debris to air pollution. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **13**, 542-545.
- 56) Linnell, P.H. and W.E. Scott (1962) : Diesel exhaust analysis. *Arch. Environ. Health*, **5**, 616-625.
- 57) Reckner, L.R., W.E. Scott and W.F. Biller (1985) : The composition and odor of diesel exhaust (A report by the coordinating research council. Inc.), Presented to the 30th. Midyear Meeting of the American Petroleum Insutures Division of Refining. May. Montreal. Canada.
- 58) 東京都公害研究所(1978) : 自動車排出ガスに関する調査研究(II), 公害研究資料, 1-4-19.
- 59) Boubel, R.W., E.F. Darley and E.A. Schuck (1969) : Emissions from burning grass stubble and straw. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **19**, 497-500.
- 60) Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Second edition (1973) : U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triange Park, North Carolina.
- 61) 東京都大気保全局(1979) : 排煙制度のための燃焼にもとづく排出係数の決定に関する報告書.
- 62) Abeles, F.B., L.E. Craker, L.E. Forreces and G.R. Leather (1971) : Fate of air pollutants : Removal of ethylene, sulfur dioxide and nitrogen dioxide by soil. *Science*, **193**, 914-916.
- 63) 高原 弘(1977) : 工場診断, 油の文化及び汚染, 技術と人間, 18-32.
- 64) Demerjian, K.L., J.A. Kerr and J.G. Calvert (1974) : The mechanism of photochemical smog

- formation. *Adv. Environ. Sci. Tech.*, **4**, 1-262.
- 65) Howard, C.J. (1976) : Rate constants for the gas phase reactions of OH radicals with ethylene and halogenated ethylene compounds. *J. Chem. Phys.*, **65**, 4771-4777.
- 66) Meagher, J.F. and J.Heicklen (1976) : Reaction OH with C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. *J. Phys.Chem.*, **80**, 1645-1652.
- 67) Niki, H., P.D.Maker, C.M.Savage and L.P.Breitenbach (1978) : Mechanism for hydroxly radical initiated oxidation of olefinnitric oxide mixtures in parts per million concentrations. *J. Phys. Chem.*,**82**, 135-137.
- 68) Herron, J.T. and R.E.Huie (1977) : Stopped-flow studies of the mechanisms of ozone-alkene reactions in the gas phase ethylene, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5430-5435.
- 69) Kühne, H., S.Vaccani, T.K.Ha, A.Bauder and H.H.Gunthard (1976) : Infrared-matrix and microwave spectroscopy of the ethylene ozone gas phase reaction. *Chem. Phys. Lett.*, **38**, 449-455.
- 70) Neely, W.B. and J.H.Plonka (1978) : Estimation of time-averaged hydroxyl radical concentration in the troposphere. *Environ. Sci. Tech.*, **12**, 317-321.
- 71) Fishman, J. and P.J.Crutzen (1978) : The distribution of the hydroxyl radical in the troposphere. *Atmos. Sci. Pap.* 285. Dep. of Atmos. Sci., Colo. State Univ., Fort Collins, 87p.
- 72) Atkinson, R., R.A.Perry and Jr.J.N.Pitts (1977) : Rate constants for the reaction of OH radicals with ethylene over the temperature range 299-425°K. *J. Chem. Phys.*, **66**, 1197-1201.
- 73) Seiler, W. and J.Fishman (1981) : The distribution of carbon monoxide and ozone in the free troposphere. *J. Geophys. Res.*, **86**, 7255-7265.
- 74) U.S. Standard Atmosphere Supplements. (1976) : U.S.Govt. Printing Office, Washington.D.C.
- 75) Japar, S.M., C.H.Wu and H.Niki (1974) : Rate constants for the reaction of ozone with olefins in the gas phase. *J. Phys. Chem.*, **78**, 2318-2320.
- 76) Wong, S.C. (1978) : *Atmospheric input of carbon dioxide from burning wood.* *Science*, **200**, 197-200.
- 77) Khalil, M.A.K. and R.A.Rasmussen (1983) : Sources,sinks and seasonal cycles of atmospheric methane. *J. Geophys. Res.*, **88**, 5131-5144.
- 78) Tingey, D.T. and W.F.Burns (1980) : *Hydrocarbon emissions from vegetation. Proceedings of Symposium on Effect of Air Pollutants on Mediteranian and Temperate Forest Ecosystems.* Riverside, California, 24-30.



4

## 大気圏における窒素化合物の循環 Circulation of Nitrogenous Compounds in the Atmosphere

大喜多敏一<sup>1</sup>

Toshiichi OKITA<sup>1</sup>

### 要 旨

大気圏における窒素化合物の循環について総説した。主要な窒素化合物は $N_2O$ 、 $NO$ 、 $NO_2$ 、 $HNO_3$ 、 $NO_3^-$ 、 $NH_3$ 、 $NH_4^+$ 、PANである。総説では大気中の窒素化合物の高度分布を含めた濃度分布、濃度の日変化、長期的変化、窒素化合物の発生源、循環について述べている。成層圏における窒素酸化物の分布はかなりよく把握されるようになったが、緯度的、時間的変化のデータは十分でない。対流圏においては平均的分布データもほとんど存在しない。発生源強度についても各研究者の推定値間に大差があり、循環モデルも従って非常に不完全である。

### Abstract

Circulation of nitrogenous compounds in the atmosphere is reviewed. The major compounds are  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $HNO_3$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_3$ ,  $NH_4^+$  and PAN. The horizontal and vertical distributions of the compounds in the atmosphere, diurnal and long-term variations of the concentration of the compounds, and the sources and budget of the compounds are described. Although the mean distribution of the compounds in the stratosphere is fairly well known the knowledge of their latitudinal and temporal variations are incomplete. In the troposphere even average distribution is not established. There is large discrepancies among investigators on the source intensities of the compounds, and thus any circulation models are inaccurate.

### 1 はしがき

窒素は地球大気的主要成分であるが、その中のごく一部だけが生物的、非生物的固定により他の窒素化合物に変換するので、一般に循環の研究中では無視されている。したがって窒素循環を考える場合の主要な成分は $N_2O$ 、 $NO_x$ 、 $HNO_2/NO_2^-$ 、 $HNO_3/NO_3^-$ 、 $NH_3/NH_4^+$ 、及びPAN等の有機態窒素である。

---

1. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

## 2 大気中の窒素化合物の分布

図1<sup>1)</sup>に成層圏における $N_2O$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $HNO_3$ 等の典型的な高度分布を示した。地表より成層圏に輸送された $N_2O$ は次の反応により $NO$ に変換する。

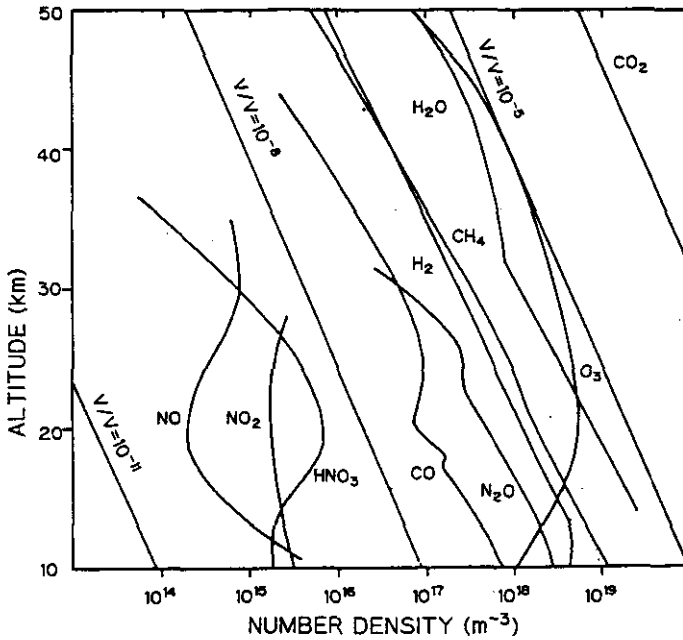
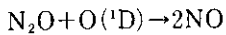
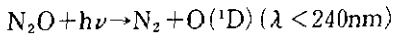
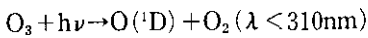
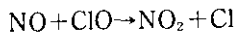
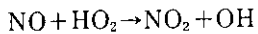
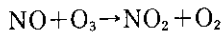


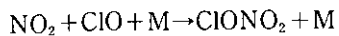
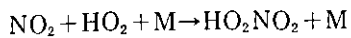
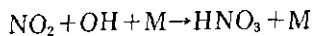
図1 大気ガス成分の高度分布<sup>1)</sup>  
 斜めの細線は体積混合比の値で示した一定濃度の線である。



$NO$ は次の反応で $NO_2$ に変換される。



また $NO_2$ は次の反応で $HNO_3$ ,  $HO_2NO_2$ ,  $ClONO_2$ に変換される。



$NO_x$ を含んだ化学反応についてはB-1, D-3にもより詳しく記されている。また文献2), 3), 4)を参照されたい。図2は気球を用いた成層圏での $NO_3$ の垂直分布<sup>5)</sup>である。 $NO_3$ は

$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$ の反応で生成されるものである。

成層圏での $\text{NO}_x$ の日変化を調べた研究は少ないが、北緯 $31.9^\circ\text{N}$ にあるKitt Peak観測所でのFTIR<sup>11)</sup>による観測<sup>6)</sup>では、午後遅くなったときの $\text{NO}$ の全気柱濃度は午前より40%高く、また濃度は日の出前に低下することを見いだしている。Koffeyら<sup>7)</sup>も同様な結果を飛行機観測で得ている。

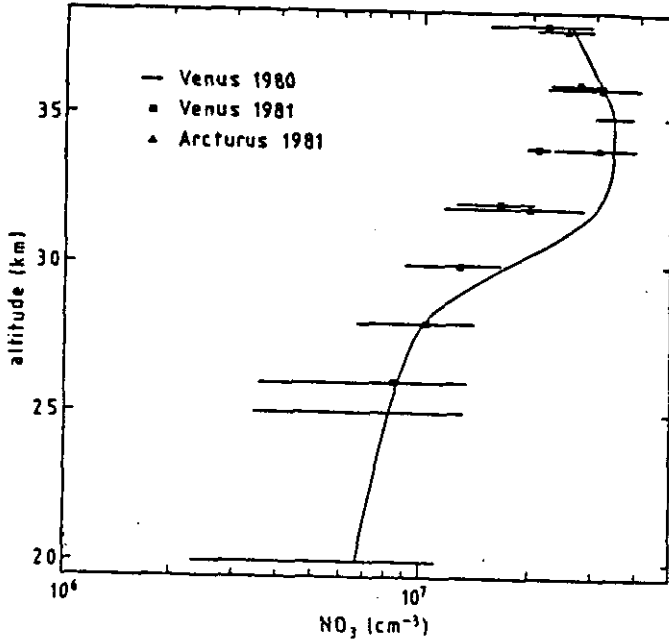


図2  $\text{NO}_3$ の垂直分布<sup>5)</sup>

図3は $\text{N}_2\text{O}$ の緯度、高度分布であって、 $\text{N}_2\text{O}$ は対流圏内ではほぼ一様な分布をしているが、成層圏では先にも述べた反応で分解するので上空程濃度が低下する。なお、Johnstonら<sup>3)</sup>の求めた成層圏における $\text{N}_2\text{O}$ の損失は $9 \times 10^{12}\text{g(N)}/\text{y}$ であり、 $\text{N}_2\text{O}$ の滞留時間は175年である。

図4、5<sup>7)</sup>に $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ の気柱量の緯度、季節変化を示した。北緯 $30^\circ$ 以下では気柱量の季節変化がみられないが、高緯度地方では冬季低下する。他方、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{HNO}_3$ については季節変化は認められなかった。

以上成層圏での窒素化合物の分布を示したが、結論として成層圏でも分布は一様でなく、水平輸送により分布がかなり変化するものと思われる<sup>8)</sup>。

対流圏における窒素化合物の濃度分布は成層圏内よりも複雑なものと思われる。またそれらの濃度は都市域の付近で多く測定されているが、大陸や海洋の遠隔地でのデータは少ない。それらの地域での測定<sup>9-12)</sup>によれば $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 濃度は数十～数百pptであり、 $\text{NO}$ 濃度は10ppt以下の場

注) フーリエ変換赤外分光光度計

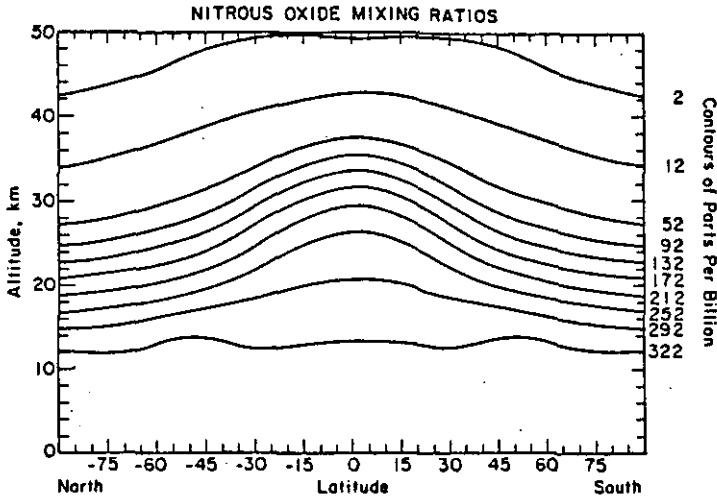


図3 N<sub>2</sub>O混合比の分布<sup>3)</sup>

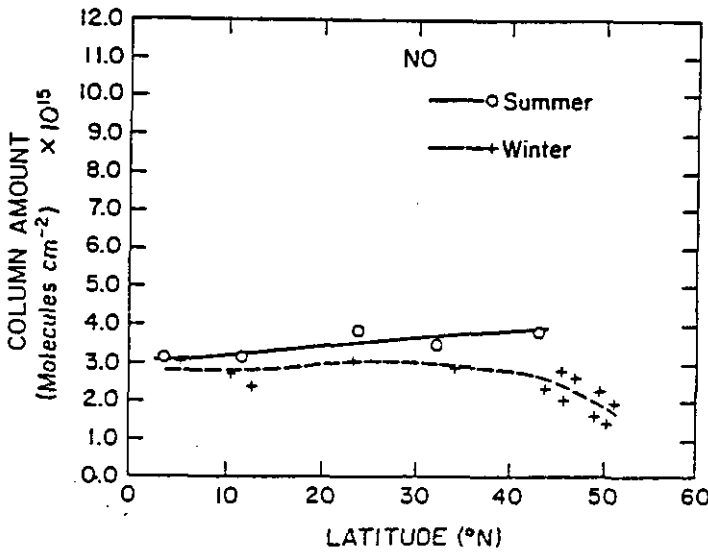


図4 NOの気柱量の緯度、季節変化<sup>7)</sup>

合もあり、また陸上でも清浄地域からの気団の場合にはNO<sub>x</sub>濃度が20ppt以下となる。

図6は航空機を用いて測定した自由大気中のHNO<sub>3</sub>濃度<sup>13)</sup>である。またハワイ<sup>9)</sup>の高度3 kmにおけるNO<sub>3</sub>濃度は0.3pptであった。また粒子状NO<sub>3</sub>の濃度<sup>13)</sup>は自由大気で0.08~0.14ppbm、境界層内で0.13~0.65ppbmであった。

図7にロスアンゼルスにおける各種窒素化合物濃度の日変化<sup>14)</sup>を示した。図8は昭和53年7月

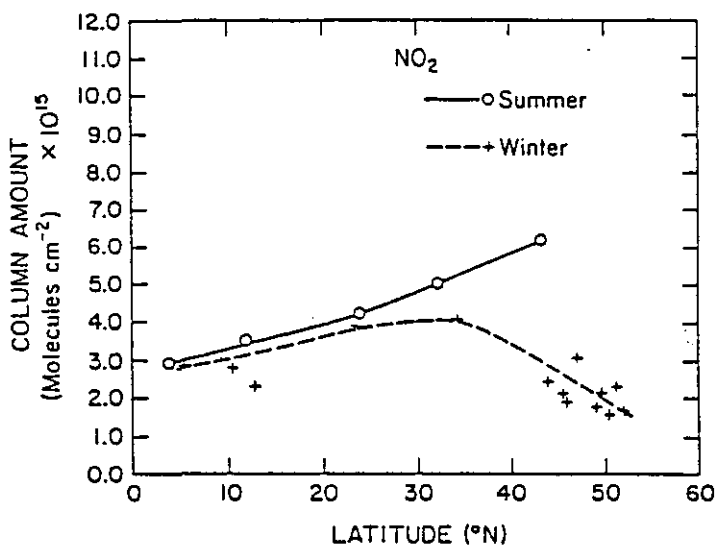


図5 NO<sub>2</sub>の気柱量の緯度, 季節変化<sup>7)</sup>  
(ただし12km以上の気柱)

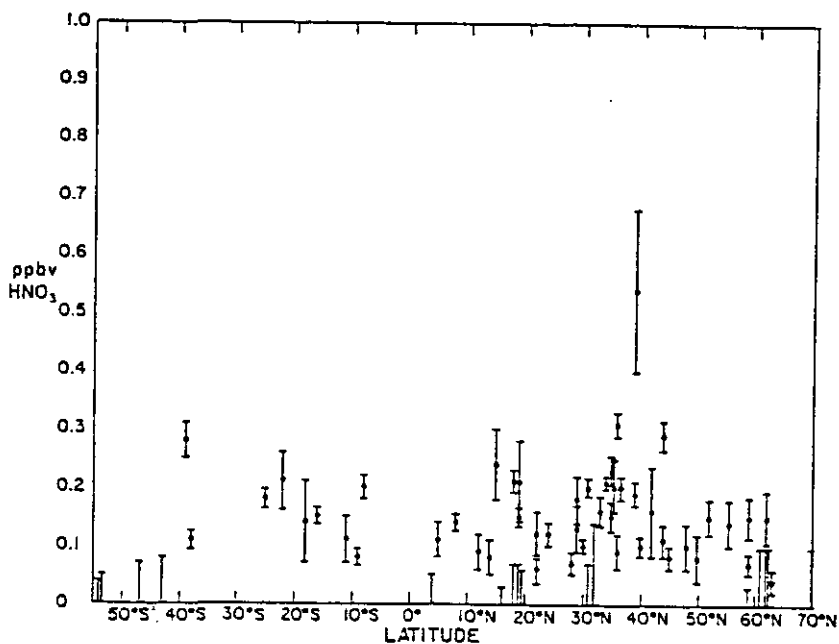


図6 自由大気中のHNO<sub>3</sub>濃度<sup>13)</sup>

4日に川崎より前橋に向かって風が吹いているときの、風の流線に沿った汚染物の濃度変化<sup>15)</sup>を示した。都市近傍においては光化学反応が卓越すると、早朝高かったNO濃度が減少すると共にNO<sub>2</sub>濃度が高くなり、O<sub>3</sub>濃度の上昇と共にPAN、HNO<sub>3</sub>濃度が上昇することが分かる。遠隔地

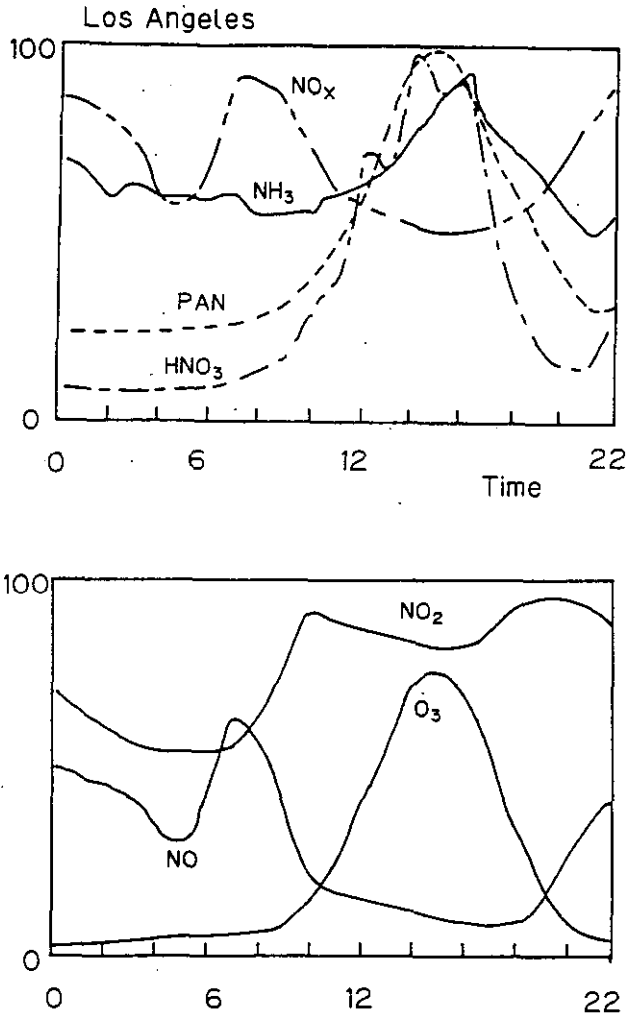


図7 窒素化合物の日変化<sup>14)</sup>(ロスアンゼルス)

フルスケール: PAN 20ppb, NO<sub>x</sub> 0.2ppm, HNO<sub>3</sub> 10ppb

NH<sub>3</sub> 6ppb, NO<sub>2</sub> 0.1ppm, NO 0.2ppm

におけるこのような光化学反応による日変化のデータはほとんど見当たらないが、今後この点興味あるデータが得られることを期待している。なお図9<sup>16)</sup>は海洋上の窒素酸化物の日変化の計算値であるが、NO、NO<sub>2</sub>の変動は都市域とかなり異なる。図10にDeuselbachにおけるNO<sub>3</sub>濃度の日変化の測定結果<sup>9)</sup>を示した。

図11、12にWeiss<sup>17)</sup>及びRoy<sup>18)</sup>によるN<sub>2</sub>Oの長期測定結果を示した。いずれも測定値にばらつきがある。Weissの測定では北極圏のPoint Barrowより南極までいずれもN<sub>2</sub>O濃度の増加がみられるが、Royの結果では逆に濃度が減少している。

図13は大喜多<sup>19)</sup>が1978年の7月に関東中部において測定した窒素化合物の高度分布である。こ

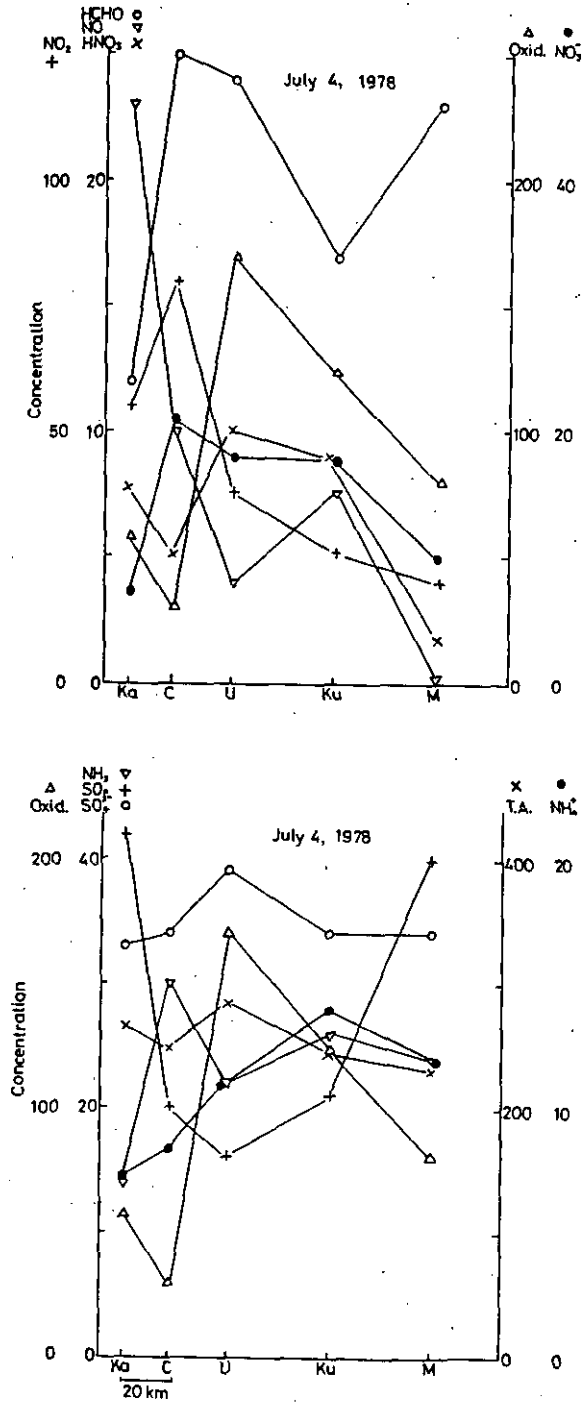


図8 川崎→千代田→浦和→熊谷→前橋の線に沿って風が吹いているときの、風の流線に沿った汚染物の濃度変化<sup>15)</sup>  
 ガス濃度(ppb), エアロゾル濃度(μg/m<sup>3</sup>), T.A.: 全エアロゾル.

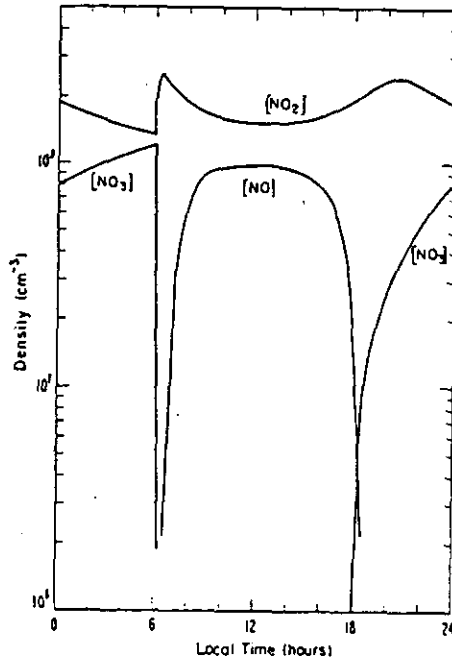


図9 海洋上の窒素酸化物の日変化の計算値<sup>18)</sup>

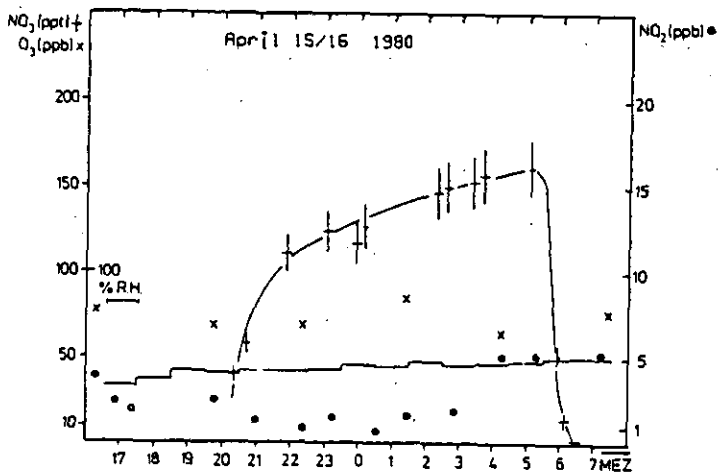


図10 DeuselbachにおけるNO<sub>3</sub>濃度の日変化<sup>4)</sup>

れらは夏の晴れた日の日中の測定値であるが、地上付近の濃度が高く、上空に行く程濃度が低下していることがわかる。これはNO<sub>x</sub>、NH<sub>3</sub>共に発生源が各々自動車、土壌と地上にあるためと思われる。特にNH<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>の上空への濃度低下が著しい。窒素化合物濃度の高度分布データはあまりみかけないが、図14にはKleyら<sup>20)</sup>がまとめた Denver 及び Wyoming 上空の12月のNO<sub>x</sub>



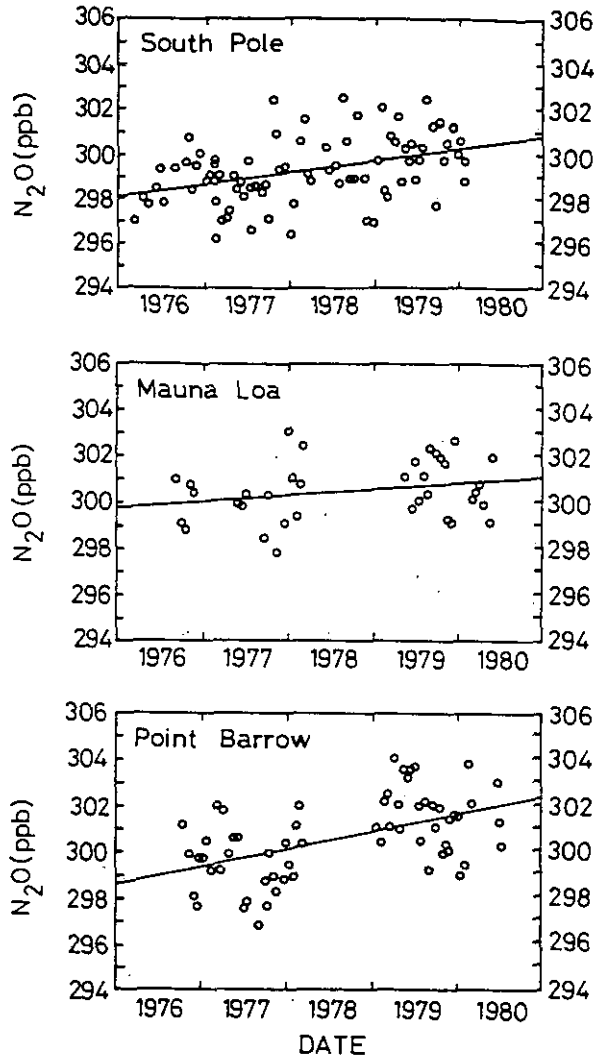


図11 大気中N<sub>2</sub>O濃度の経年変化<sup>17)</sup>

の分布、図15<sup>20)</sup>には世界各地のNO<sub>x</sub>の高度分布が示されている。これらよりNO<sub>x</sub>濃度は高さ6 km付近に極小がみられるようである。しかし地上にNO<sub>x</sub>の発生源のない海洋上では上空程高濃度が予想される。図16にはHNO<sub>3</sub>の高度分布<sup>13)</sup>を示した。

粒子状NO<sub>3</sub>、PAN、NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>についてはデータが少ないが、1983年の我が国各地におけるNO<sub>3</sub>平均濃度は1.0~7.1μg/m<sup>3</sup>であった<sup>21)</sup>。Tembleら<sup>22)</sup>によると、カリフォルニア州リバサイドでの7~10月の月平均PAN濃度は8.1~9.4ppbであって、植物被害が予想されるが、米国東部、西欧、日本(東京)での平均は1 ppb以下で、植物に影響を与えないだろうと予想している。

対流圏内のNH<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Nの平均濃度はそれぞれ海洋(0.4ppbv, 0.4μg/m<sup>3</sup>)、熱帯陸地(12,

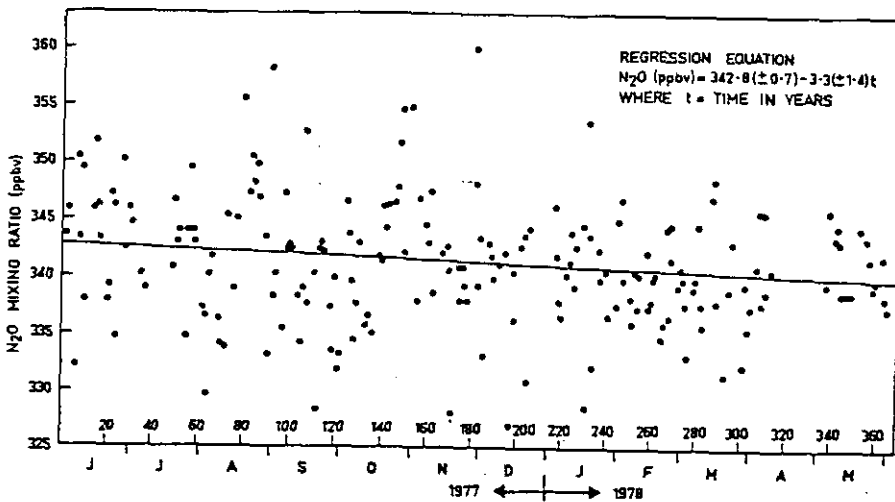


図12 オーストラリア, Aspendaleにおける日平均 $N_2O$ 濃度<sup>18)</sup>

2), その他の陸地(2, 3), 上層対流圏(0.1, 0.7)で,  $NH_3$ は熱帯陸地,  $NH_4^+$ はその他の陸地で濃度が高い<sup>23)</sup>。世界各地で測定された $NH_3$ ,  $NH_4^+$ 濃度を表1に示す。Gras<sup>24)</sup>の南極での測定では $NH_3$ は21pptV,  $NH_4^+$ は43~58ng/m<sup>3</sup>である。またAyersら<sup>25)</sup>は南半球で陸地からの風の場合 $NH_3$ 濃度は1.3ppbV, 海からの風の場合平均79pptVであると報告している。

### 3 窒素化合物の発生源, 循環

表2に小川<sup>1)</sup>, Robinsonら<sup>26)</sup>, Liuら<sup>16)</sup>, Söderlundら<sup>23)</sup>による地球上の $NO_x$ 生成量の推定値を示した。四者の結果を比較すると,  $NO_x$ の生成量推定がまだまだ不確定であることが分かる。特に $NH_3$ の酸化過程が不明である。

Robinsonら<sup>26)</sup>は人工源を表3のように細分している。特殊な $NO_x$ の発生源として隕石の燃焼によるもの<sup>27)</sup>61Mt( $NO_2$ )/y, 海洋内の $NO_2$ の光解離 $7 \times 10^7 \sim 1.3 \times 10^8$ 分子/cm<sup>2</sup>・s<sup>16,28)</sup>, バイオマスの燃焼9.0Mt( $NO_2$ )/y<sup>16)</sup>が示されている。

図17, 18は各々Robinsonら<sup>26)</sup>及びSöderlundら<sup>23)</sup>による窒素化合物の循環図である。両者の間にかなりの差がみられ, 発生源と共に今後この点についての研究が必要である。

$NH_3$ の人工発生源の地球規模の調査はなされていないが, 表4はHealyら<sup>29)</sup>の求めた英国における $NH_3$ 発生源である。Healyらはこのデータより英国における $NH_3$ 発生の大半が牧畜に伴う牛等の尿によるものであるとしている。またSöderlundら<sup>23)</sup>は $NH_3$ の発生源として野生動物2~6, 家畜と人間20~35, 石炭燃焼4~12(MtN/y)としている。しかし牧畜の英国程盛んでない我が国でも $NH_3$ 濃度は大喜多の測定<sup>30)</sup>によれば, 筑波山で0.8~7.2ppb, 東京で4~33ppbであって, 英国における平均濃度5ppbに比較して決して低くない。我が国では $NH_3$ 発生源の一つとして多量の肥料使用が挙げられよう。

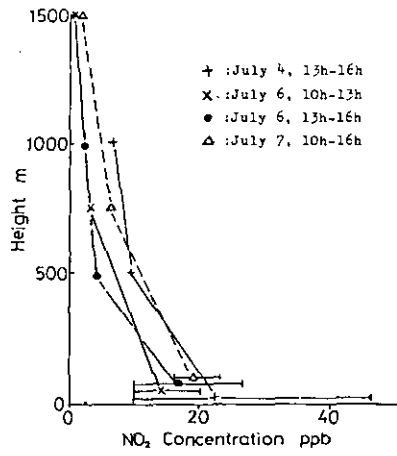


図13(a) NO<sub>2</sub>の高度分布<sup>19)</sup>

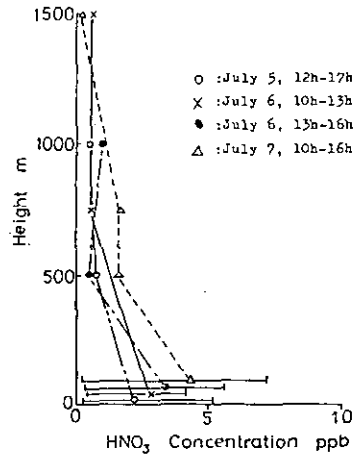


図13(b) HNO<sub>3</sub>の高度分布<sup>19)</sup>

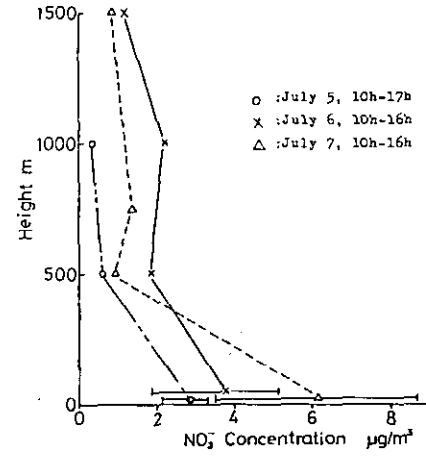


図13(c) NO<sub>3</sub>の高度分布<sup>19)</sup>

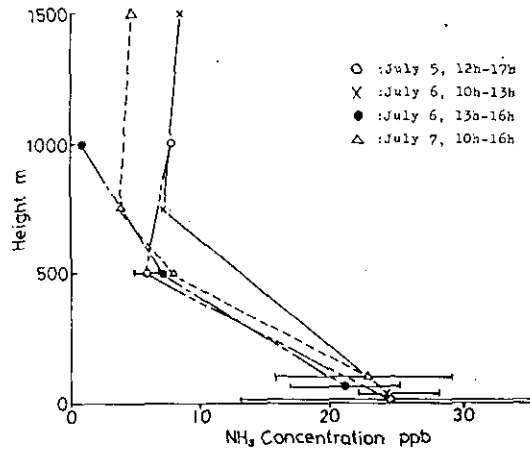


図13(d) NH<sub>3</sub>の高度分布<sup>19)</sup>

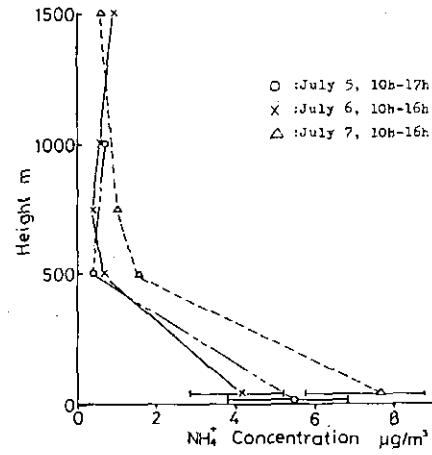


図13(e) NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の高度分布<sup>19)</sup>

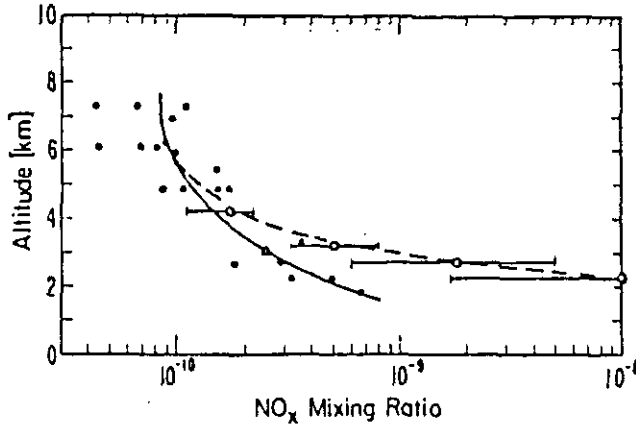


図14 Denver(○)及びWyoming(●)上空のNO<sub>x</sub>混合比の高度分布<sup>20)</sup>

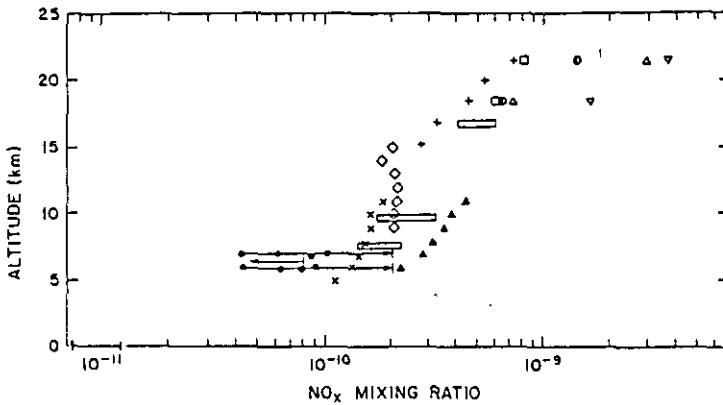


図15 世界各地のNO<sub>x</sub>の高度分布<sup>20)</sup>

- + : 10°N, 7月    □ : 10°N, 7-8月
- : 30°N, 7-8月    △ : 50°N, 7-8月
- ▽ : 70°N, 7-8月    × : 南カナダ, 2月
- ◇ : 南カナダ, 11月    ▲ : 南カナダ, 6月
- : 34°S, 12月,    ●→ : 41°N, 12月
- ← : 赤道, 7-8月.

表5はHahn<sup>31)</sup>による大気中N<sub>2</sub>Oの収支バランスである。土壌からの放出は夏高く、冬低くなる<sup>32)</sup>。また土壌中の有機分、肥料分、水分が多いと発生量も多い<sup>33)</sup>。海洋からのN<sub>2</sub>Oの発生に関してYoshinari<sup>34)</sup>は北西太平洋におけるN<sub>2</sub>O濃度と溶存酸素濃度の分布を測定し、図19にみられるような逆相関関係を見だし、海洋におけるN<sub>2</sub>O生成は酸素消費を伴うことから、硝化過程が重要であると考えた。他方酸素欠乏層においてN<sub>2</sub>O濃度が大きく増加することから、脱窒過程によりN<sub>2</sub>O消費が進行すると考えられている。

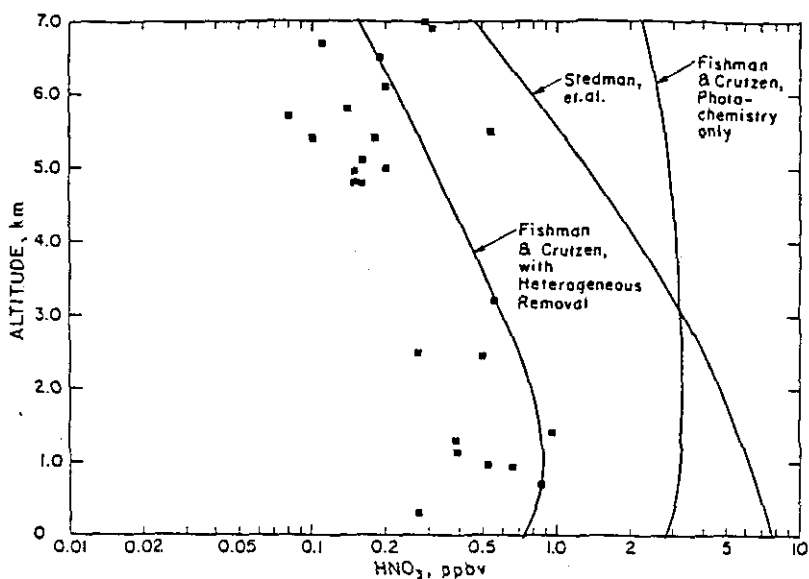


図16 北半球中緯度大陸上のHNO<sub>3</sub>の高度分布<sup>13)</sup>

表1 各地で測定されたNH<sub>3</sub>濃度

測定点	NH <sub>3</sub> 濃度 (ppb)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 粒子濃度 (μg/m <sup>3</sup> )	備考
スウェーデン	7~26		
フロリダ	2.9~11		
ハワイ	0.9~ 5.1		
マサチューセッツ	4.3~18.3		
フランクフルト	24.6~27.0		
欧州の山	6.5~ 9.8		
北太平洋	0.13	0.029	>20°N
太平洋の熱帯海域	0.061	0.013	20°N~20°S
南太平洋	0.14	0.023	海岸より400km以内
”	0.047	0.028	外洋
南極海	0.055	0.038	>60°
日本海	0.26		
函館	1.7~ 6.6		
東京	7.0~34		

表 2 地球上のNO<sub>x</sub>生成量 TgN/y

成層圏	小川 <sup>11)</sup>	Robinson <sup>ら</sup> 26)	Lin <sup>ら</sup> 16)	Söderlund <sup>ら</sup> 23)
N <sub>2</sub> O分解	0.27		0.73	
NH <sub>3</sub> 酸化	<0.12		(対流圏へ)	
宇宙線	0.06			
核爆発実験 (200Mt相当)	0.18			
対流圏				
NH <sub>3</sub> 酸化	<21			0.9~2.4
宇宙線	0.006			
雷放電	12		1.1	
燃焼	6.1	18	21	
生物による合成	?	234	(北半球)	
航空機			0.18	(北半球)

表 3 地球上の人工源による年間NO<sub>x</sub>発生量

発 生 源	発生量 (TgN)
石 炭	
火力発電所	3.9
工 業	4.8
住宅, 商業	0.3
石 油	
精 製	0.2
ガソリン燃焼	2.6
灯油燃焼	0.5
軽油燃焼	1.3
重油燃焼	3.2
天然ガス	
発 電 所	0.2
工 業	0.4
住宅, 商業	0.1
じんかい焼却	0.2
木材燃焼	0.1
合 計	17.8

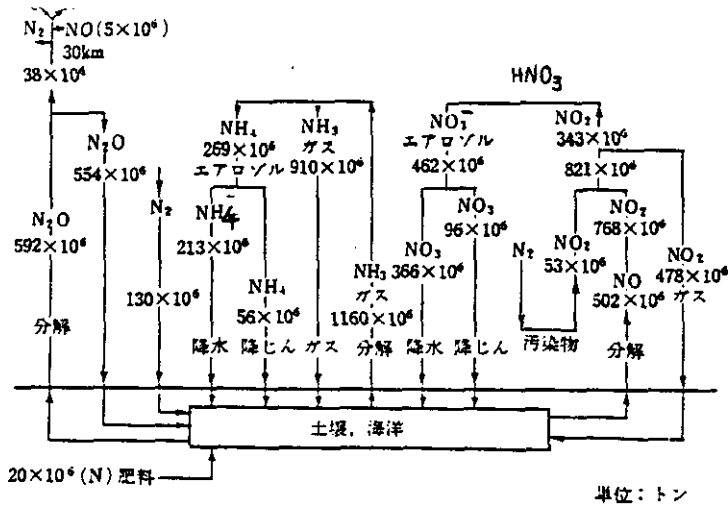


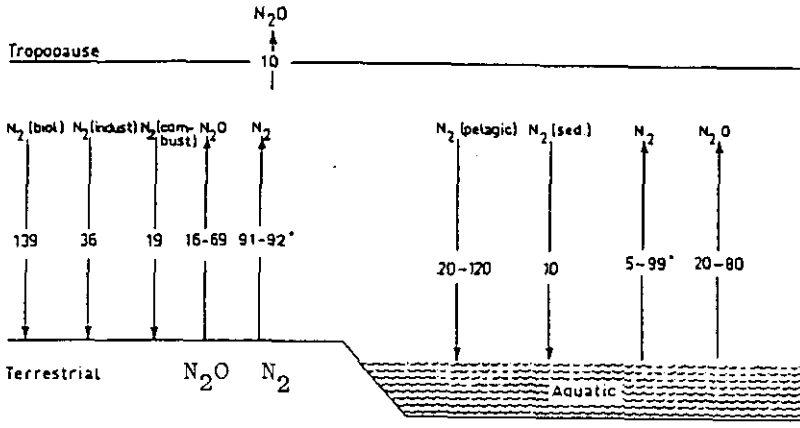
図17 窒素化合物の循環<sup>26)</sup>

表4 英国におけるアンモニア発生源<sup>29)</sup>

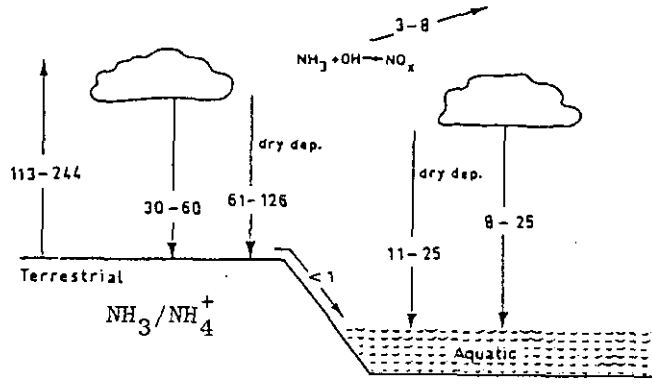
発 生 源	含有窒素量 (kt/y)	アンモニアとして大気中に放出される割合	大気中に放出されるアンモニア量 (kt/y)
石 炭 (燃焼)	340	小さい	< 10
アンモニア工場、肥料工場	750	< 1%	< 9
肥 料 使 用	680	< 2%	< 16
下 水	250	< 1%	< 3
人 間 の 汗	5	大きい	< 5
動 物 尿	700	10%	85
植物体の腐敗	100(?)	小さい	少量

表5 大気中N<sub>2</sub>Oの収支バランス (TgN/y)<sup>31)</sup>

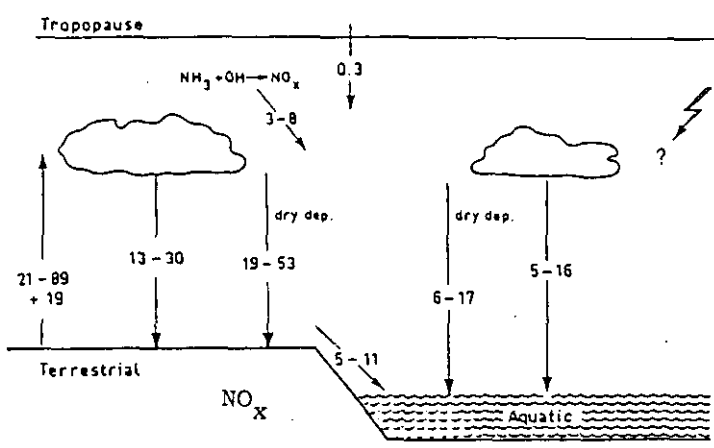
発 生 源	消 滅 過 程
土 壤 25 (10-100)	成層圏 (0 <sup>1</sup> D)との反応と 20 (14- 28)
陸 水 5 ( 0- 40)	光解離)
海 洋 45 (12-120)	対流圏 (光解離, 0 <sup>1</sup> D), 3 ( 1- 5)
窒素肥料 20 (10- 30)	OH, HO <sub>2</sub> との反応)
燃 焼 4 ( 2- 6)	不 明
雷放電 ? ( 0- 90)	? (20-357)
合 計 >100 (35-390)	>23 (35-390)



(a)



(b)



(c)

図18 Söderlundらによる窒素化合物の循環<sup>23)</sup>(単位TgN/y)



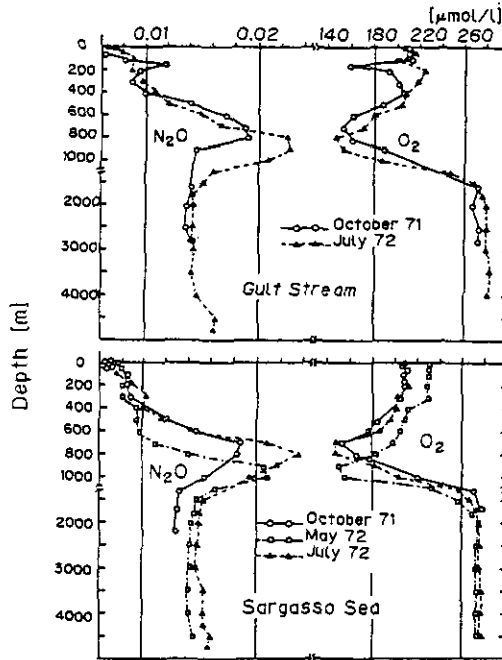


図19 北大西洋における $N_2O$ 濃度の鉛直分布<sup>34)</sup>

#### 4 まとめ

以上窒素化合物の大気中濃度及びその変動、発生源、循環について従来の研究をまとめた。変換については他の章にゆだねたが、モデルは割愛した。

成層圏における窒素化合物の分布はかなりよく把握されるようになったが、それでも緯度的、時間的変化のデータは十分でない。対流圏においては平均的分布データもほとんど存在しない。変換については $NH_3$ より $OH$ 等による $NO_x$ への変換、不均一反応による変換について不明な点が多い。

発生源強度についても各研究者の推定値の間に大差がある。特に土壌、雷からの発生量はその発生機構も含めて今後追究される必要がある。したがって循環モデルも非常に不完全である。 $N_2O$ 濃度も次第に上昇しつつあるかどうかについてもなお決定的ではない。

以上の背景下において、燃焼等による人工的 $NO_x$ 、 $NH_3$ の発生量、更に土壌や海洋の成分を変更することによる間接的な $N_2O$ 等の発生量の変化の環境へのインパクトを知るにはほど遠いが、今後これらの点について研究が進められるべきであろう。

## 引 用 文 献

- 1) 小川利紘(1977) : 大気組成のグローバルな人工変成. 天気, 24, 499-517.
- 2) Noxon, J.F., E.C. Whipple, Jr. and R.S. Hyde (1979) : Stratospheric NO<sub>2</sub> 1. Observational method and behavior at mid-latitude. J. Geophys. Res., 84, C8, 5047-5065.
- 3) Johnston, H.S., O. Serang and J. Podolske (1979) : Instantaneous global nitrous oxide photochemical rates. J. Geophys. Res., 84, C8, 5077-5082.
- 4) Platt, U., D. Perner, J. Schroder, C. Kessler and A. Toennissen (1981) : The diurnal variation of NO<sub>3</sub>. J. Geophys. Res., 86, C12, 11965-11970.
- 5) Rigaud, P., J.P. Naudet and D. Hugnenin (1983) : Simultaneous measurements of vertical distributions of stratospheric NO<sub>3</sub> at different periods of the night. J. Geophys. Res., 88, C2, 1463-1467.
- 6) Rinsland C.P., R.E. Boughner, J.C. Larsen, G.M. Stokes and J.W. Brault (1984) : Diurnal variations of atmospheric nitric oxide: Ground-based infrared spectroscopic measurements and their interpretation with time-dependent photochemical model calculations. J. Geophys. Res., 89, D6, 9613-9622
- 7) Coffey, M.T., W.G. Mankin and A. Goldman (1981) : Simultaneous spectroscopic determination of the latitudinal, seasonal, and diurnal variability of stratospheric N<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>, and HNO<sub>3</sub>. J. Geophys. Res., 86, C8, 7331-7341.
- 8) Noxon, J.F. (1979) : Stratospheric NO<sub>2</sub> 2. Global behavior. J. Geophys. Res., 84, C8, 5067-5076.
- 9) Noxon, J.F. (1983) : NO<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> in the mid-Pacific troposphere. J. Geophys. Res., 88, C15, 11017-11021.
- 10) Shiff, H.L., D. Pepper and B.A. Ridley (1979) : Tropospheric NO measurements up to 7 km. J. Geophys. Res., 84, C12, 7895-7897.
- 11) Bollinger M.J., C.J. Hahn, D.D. Parrish, P.C. Murphy, D.L. Albritton and F.C. Fehsenfeld (1984) : NO<sub>x</sub> measurements in clean continental air and analysis of the contributing meteorology. J. Geophys. Res., 89, D6, 9623-9631.
- 12) Helas, G. and P. Warneck (1981) : Background NO<sub>x</sub> mixing ratios in air masses over the north Atlantic ocean. J. Geophys. Res., 86, C8, 7283-7290.
- 13) Huebert B.J. and A.L. Lazrus (1980) : Tropospheric gas-phase and particulate nitrate measurements. J. Geophys. Res., 85, C12, 7322-7328.
- 14) Spicer, C.W., J.L. Gemma, D.W. Joseph and A. Levy (1975) : The fate of nitrogen oxides in urban atmospheres. Reprint of ACS Symposium Series No.17, Removal of Trace Contaminants from the Air. R. Deitz (ed.), American Chemical Society, 159-173.
- 15) 大喜多敏一(1982) : 大気保全学, 産業図書, 127p.
- 16) Liu, S.C., M. McFarland, D. Kley, O. Zafiriou and B. Huebert (1983) : Tropospheric NO<sub>x</sub> and O<sub>3</sub> budgets in the equatorial Pacific. J. Geophys. Res., 88, C2, 1360-1368.
- 17) Weiss, R.F. (1983) : The temporal and spatial distribution of tropospheric nitrous oxide. J. Geophys. Res., 86, 7185-7195.
- 18) Roy, C.R. (1979) : Atmospheric nitrous oxide in the mid-latitude of the southern hemisphere. J. Geophys. Res., 84, C7, 3711-3718.
- 19) Okita, T. (1980) : Research on sulfate, nitrate and nitric acid in Kanto area. Proceedings 5th US-Japan Conference on Photochemical Air Pollution, Japan Environment Agency, 149-216.
- 20) Kley, D., J.W. Drummond, M. McFarland and S.C. Liu (1981) : Tropospheric profiles of NO<sub>x</sub>. J. Geophys. Res., 86, C4, 3153-3161.

- 21) 日本環境衛生センター(1984) : 国設大気測定網(NASN)浮遊ふんじんおよび浮遊粒子状物質分析結果報告, 環境庁委託業務報告.
- 22) Temple, P.J. and O.C. Taylor (1983) : World-wide ambient measurements of peroxyacetyl nitrate (PAN) and implications for plant injury. *Atmos. Environ.*, **17**, 1583-1587.
- 23) Söderlund, R. and B.H. Svensson (1976) : The global nitrogen cycle, Nitrogen, Phosphorus and Sulphur-Global cycles. SCOPE Report 7, *Ecol. Bull.*, **22**, 23-73.
- 24) Gras, J.L. (1983) : Ammonia and ammonium concentrations in the antarctic atmosphere. *Atmos. Environ.*, **17**, 815-818.
- 25) Ayers, G.P. and J.L. Gras (1983) : The concentration of ammonia in southern ocean air. *J. Geophys. Res.*, **88**, C15, 10655-10659.
- 26) Robinson, E. and R.C. Robbins (1979) : Gaseous atmospheric pollutants from urban and natural sources. *Global Effects of Environmental Pollution*, (*ed.*), S.F. Singer, D. Reidel Publishing Company., 50-64.
- 28) Zafiriou, O.C. and M. McFarland (1981): Nitric oxide from nitrite photolysis. *J. Geophys. Res.*, **86**, C4, 3173-3182.
- 29) Healy, T.V. (1970) : Ammonia and ammonium sulfate in the troposphere over the United Kingdom. *J. Geophys. Res.*, **75**, 2317-2321.
- 30) 大喜多敏一(1978) : 大気中の物質の変換と沈着に関する最近の研究, 天気, **25**, 76-85.
- 31) Hahn, J. (1981) : Nitrous oxide in the oceans in Delwische. *In: Denitrification, nitrification and atmospheric nitrous oxide*. John Wiley & Sons, N.Y. 191-240.
- 32) Brenner, J.M. (1980): Seasonal variability in emission of nitrous oxide from soil. *J. Geophys. Res. Lett.*, **7**, 641-644.
- 33) Whitten, R.C., A. Banin and J.G. Lawless (1984): Terrestrial N<sub>2</sub>O cycles and atmospheric effects. *AIAA 22nd Aerospace Sci. Meeting*, Jan., 9-12.
- 34) Yoshinari, T. (1976): Nitrous oxide in the sea. *Mar. Chem.*, **4**, 189-202.

## 5 グローバルスケールにおける対流圏オゾンの動態 The Behavior of Tropospheric Ozone on Global Scale

溝口次夫<sup>1</sup>

Tsuguo MIZOGUCHI<sup>1</sup>

### 要 旨

本報告は地球的規模における対流圏下層のバックグラウンドオゾンの濃度、分布及び変動と、成層圏からのオゾンの降下の機構について述べている。

NOAA(National Oceanic and Atmospheric Administration)は北半球2地点(Barrow, Mauna Loa)、南半球2地点(Samoa, South Pole)において、10年以上にわたってオゾン濃度のモニタリングを行っている。それによると、オゾン濃度はいずれの地点でも同様の年変化を示しているが極大値の現れる時期がそれぞれ異なっている。また、北半球中緯度(30°N~50°N)地域では春季に高濃度が出現することが、北米及び我が国の十数地点での数年の測定から明らかになっている。

成層圏からのオゾンの降下について、成層圏と対流圏との圏界面からのオゾンの侵入の機構が紹介されている。

### Abstract

This paper describes background ozone; its concentrations, distributions and variabilities in clean remote atmosphere, and refers to mechanisms of natural ozone transport from the stratosphere to the troposphere.

Background ozone has been observed for more than ten years by NOAA at four monitoring stations; Barrow (71°N), Mauna Loa (19°N), Samoa (14°S) and South Pole (90°S).

The long-term seasonal variations of ozone show clearly single mode at all locations, but the month when the highest O<sub>3</sub> values observed was different at each location.

SRI group (Singh *et al.*) observed O<sub>3</sub> at clean remote locations in U.S. (39°N~48°N).

The author has been monitoring O<sub>3</sub> at clean remote sites in Japan; Mt. Hakkoda (40°N) and Mt. Norikura (36°N) from July 1983.

It is clear that the highest ozone concentrations occur in spring in mid-latitude (30°N~50°N) and that a diurnal variation of ozone was observed in wide area.

As regards ozone intrusions from the stratosphere to the troposphere, hypothetical mechanisms are introduced by Johnson, *et al.*

---

1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Chemistry and Physics Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

## 1 はじめに

地球を取り巻く対流圏の外側にある成層圏の中央部付近のオゾン層が太陽からの紫外線を適当に吸収して、地球上の人類の安全が守られていることはよく知られている。地上からの人為汚染の影響が成層圏にまで及びオゾン層の破壊をもたらし、紫外線の吸収機能を減少し、さらに、また、オゾン量の変動が地球の気候変動の一因になるのではないかなどの理由で、成層圏オゾンの調査、研究はかなり古くから行われている<sup>1,2)</sup>。

ここでは、グローバルスケールの環境汚染の観点から、バックグラウンドオゾンの挙動にかかわる成層圏オゾンの分布、季節変動、絶対量、さらに、成層圏から対流圏への移流、降下のメカニズムなどについての文献をレビューした。

## 2 グローバルスケールの対流圏オゾン

対流圏に存在するオゾン(オキシダント)には対流圏内で生成されるものと成層圏起源のものがある。

オゾンは通常の汚染大気中では、窒素酸化物とプロピレン、エチレン、トルエンなどの光化学反応性の高い炭化水素類との光反応によって生成される。したがって、大都市域、工業地域及びその周辺で夏期に高濃度が出現する。一方、非汚染地域における汚染成分の存在は主として汚染地域からの移流、拡散等に由来するものとされている。汚染気塊の移流、拡散等の力学的要因による影響はかなり広い地域にまで及ぶことが知られており、例えば、ヨーロッパ大陸の汚染がイギリス、スカンジナビヤ半島は言うに及ばず、遠く北極圏にまで到達している。

オゾンは他の汚染成分と異なり、いわゆる、バックグラウンド地域においてもかなりの濃度を示す。これは、対流圏内での汚染地域からの移流よりも、成層圏からの降下によるものの寄与が大きいためと推定されている<sup>3)</sup>。さらに、オゾンは窒素酸化物がある程度存在すれば、地球上にあまねく存在するメタンとの光化学反応によっても生成するといわれている<sup>4)</sup>。

以上のように、地上付近の環境大気中のオゾン濃度を決定する要因は他の汚染成分と比べて、かなり複雑である。光化学反応による生成及び消滅、エアロゾル及び他のガス成分との反応による消滅、地表面、植物等への吸収、吸着、さらに、対流圏内及び成層圏と対流圏との移流、混合、拡散などである。

## 3 従来の研究のレビュー

### 3.1 バックグラウンド地域におけるオゾンの測定に関するもの

大気汚染成分をグローバルな観点から研究した最初の人Junge<sup>5,6)</sup>であろう。彼の研究の基礎になっているのは1950年代のデータである。したがって、今日からみれば、測定法その他の問題点がいくつかあり、オゾンについては地域分布、季節変動なども考慮に入れる必要がある。

全地球的規模でのオゾンのモニタリングは次に紹介するNOAAのものがある。

NOAA(National Oceanic and Atmospheric Administration, U.S. Dept. of Commerce)のGMCC(Geophysical Monitoring for Climate Change)プロジェクトでは<sup>7)</sup>北半球2地点(Barrow, Mauna Loa)、南半球2地点(Samoa, South Pole)において気候変動に関係する要因をいくつか長期間連続してモニタリングしているが、その中に地上オゾンの測定も含まれている。北半球では1973年からアラスカのBarrow及びハワイのMauna Loaで既に10年以上、南半球でも1975年から太平洋上のSamoa及びSouth Poleでの測定値が得られている。それによると、それぞれほぼ同様の年変化パターンを示しているが、ピークの位置が異なっている。すなわち、Barrowでは12~1月、Mauna Loaでは3~4月、南半球のSamoa, South Poleでは7月頃に極大値を示している。また、濃度の平均値、最大値ともに北半球2地点の方が南半球の2地点よりも高くなっている。その原因及びピークを示す時期が異なる理由については、まだ明らかにされていないが、全地球的規模の地上オゾンの分布はある程度確かめられている。図1に各地点の年

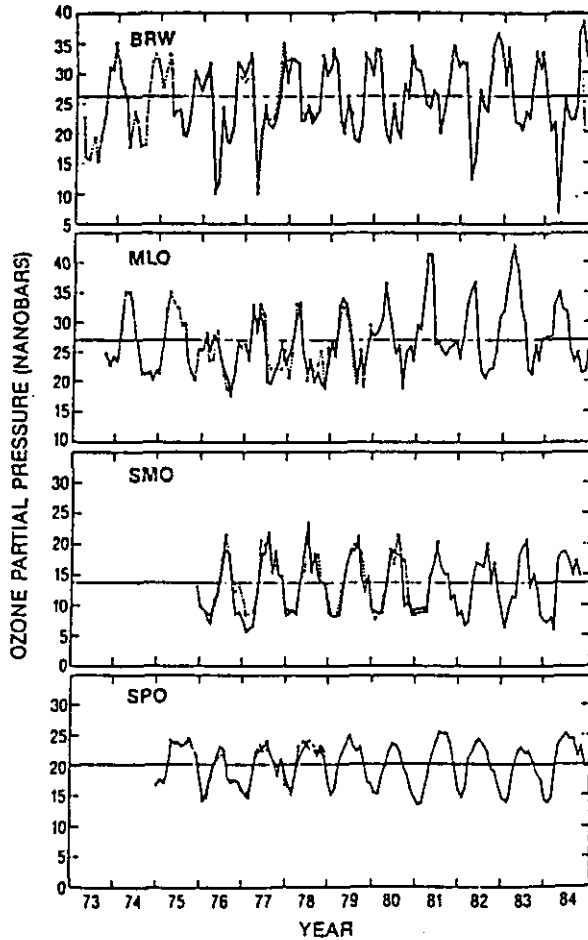


図1 Barrow, Mauna Loa, Samoa, South Poleでのオゾンの年変化<sup>7)</sup>

変動パターンを示す。

忠鉢<sup>8,9)</sup>は1982年南極昭和基地において一年間地上のオゾン濃度を測定しているが、GMCCのSouth Poleでの同時期の測定値と年変化、平均濃度ともよく一致している。南極での測定値が真冬に高濃度を示していることから、その起源は成層圏であると推定される。比較のために忠鉢の測定値と同時期のSouth Pole(Amndsen Scotte)での測定値を図2に示す。

Singh<sup>10-12)</sup>らは、1974~76年にかけてアメリカ大陸北部地域11地点、ハワイ州 Mauna Loa及び西ドイツのZugspitzeの計13地点(航空機測定のみ入れるとさらに数地点増加する)において地上のオゾン濃度を測定している。Singhらのこの期間のモニタリングによって北半球、中緯度

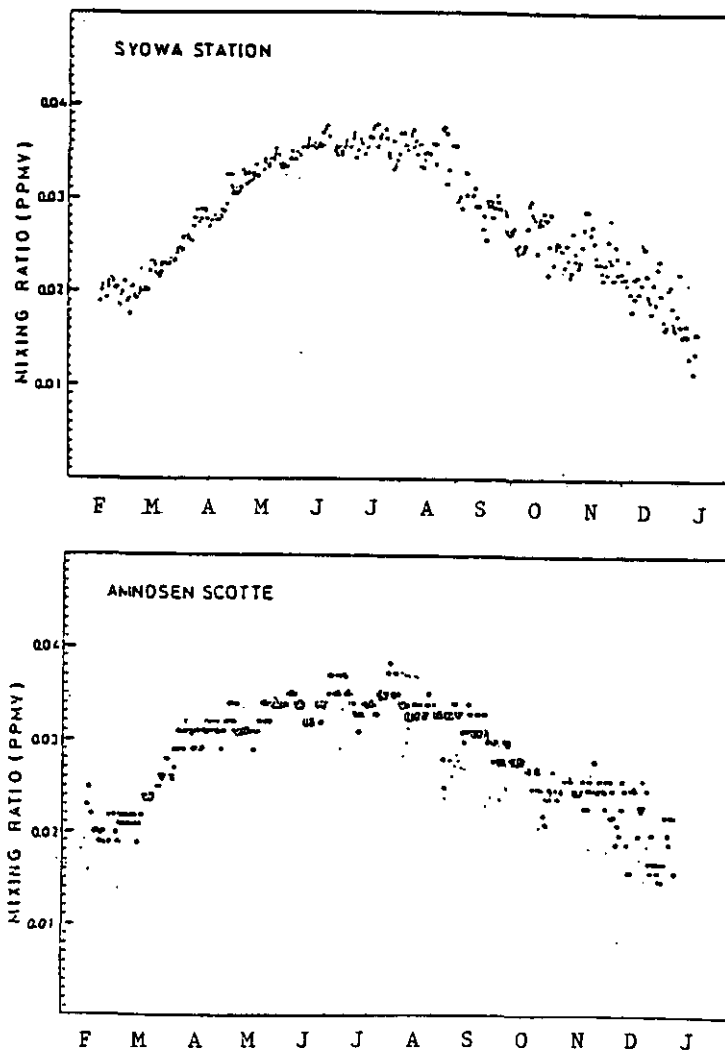


図2 昭和基地とAmndsen Scotteでのオゾンの測定値<sup>9)</sup>(1982年)

付近の非汚染地域におけるオゾンの挙動はかなり明らかになったと思われる。測定結果によると北半球中緯度付近の非汚染地域のオゾン濃度は春季(3~5月)に極大値をもち、秋から冬にかけて極小値を示す年変化パターンとなっている。図3にそれらの例を示す。また、日変化はほとんど現れていない。

局所的な高濃度の出現を2例示しているが、その一例はZugspitzeで1975年1月に記録したもので約200ppbを示している。また、カリフォルニア州Santa Rosaでは約250ppbを記録している。

次に、国内のオゾン、オキシダントの測定に関する文献をいくつか紹介する。村尾ら<sup>13)</sup>は、1981年4月19~28日まで大雪山旭岳においてオゾン濃度を測定し、23日夜に80ppbを記録している。気象条件などの解析からこのピークは成層圏起源であり、高気圧性の沈降によってもたらされたものと推定している。図4にこの間の測定結果を示す。

Wakamatsu<sup>14)</sup>は、5か年間の我が国の主な地域でのオキシダント濃度(KI法によるオキシダント計による測定)の月最高値を処理して、オキシダント濃度の年変化パターンを三つのタイプに分類している。これによると、北海道、東北地方では、春にピークを持つ一山型の年変化を示し、タイプIとしている。東京、大阪などの太平洋側の人口過密地域は夏季にピークをもつ一山型でタイプIIに分類している。本州西部から九州地方は春に大きなピーク、秋に小さなピークをもつ二山型の年変化を示し、タイプIIIとしている。タイプIIは人為起源によって夏季に対流圏下部で発生する光化学オキシダントによるものと解釈される。タイプIとタイプIIIの違いは、移動性高気圧とそれに伴う温帯低気圧の位置によるものと推定している。

筆者らは<sup>15-17)</sup>八甲田山において1983年4月から、乗鞍岳において1983年7月から、また、山口県十種か峰において1984年9月からそれぞれ紫外線吸収法によるオゾン濃度のモニタリングを開始している。八甲田山及び乗鞍岳での測定結果を図5に示すが、いずれの地点においても春季4~5月に最大値を、7~11月にかけて最小値を示す年変化となっている。

その他にも我が国におけるバックグラウンドオゾンの測定はいくつかあるが、いずれも短期間のものである。ここでは測定地点の紹介だけにとどめる。川村ら<sup>18)</sup>は綾里、乗鞍岳、南鳥島及び父島で測定している。全国公害研協議会<sup>19)</sup>では秋田県南由利原、新潟県浅草岳、長野県奥志賀高原、石川県白山山麓及び京都府芦生で測定している。その他に瀨ら<sup>20)</sup>による東支那海海上及び筆者<sup>21,22)</sup>らの三陸町、萩形ダム、黒部湖などの測定値がある。

### 3.2 成層圏オゾンの降下に関するもの

成層圏オゾンに関する研究は気象の分野では古くから行われており、成層圏オゾンの対流圏への下降のメカニズム、対流圏上部から下部への移流、バックグラウンドオゾン濃度の測定に関するものなど数多くある。主なものをいくつか紹介する。

ReedとDanielsen<sup>23,24)</sup>は成層圏オゾンは圏界面とそれに伴う前線によって対流圏へ侵入するも



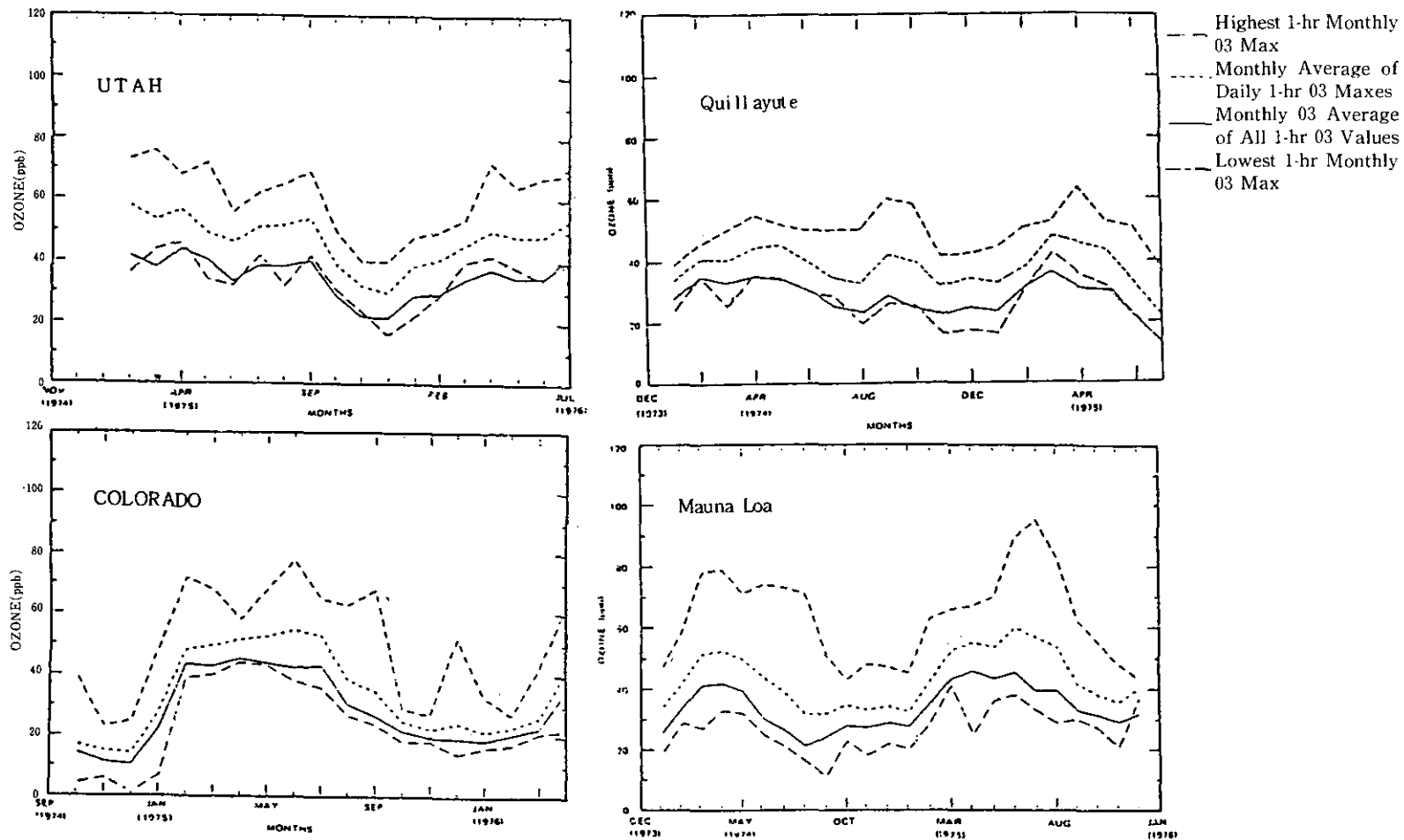


図3 非汚染地域におけるオゾン年変化<sup>1)</sup>

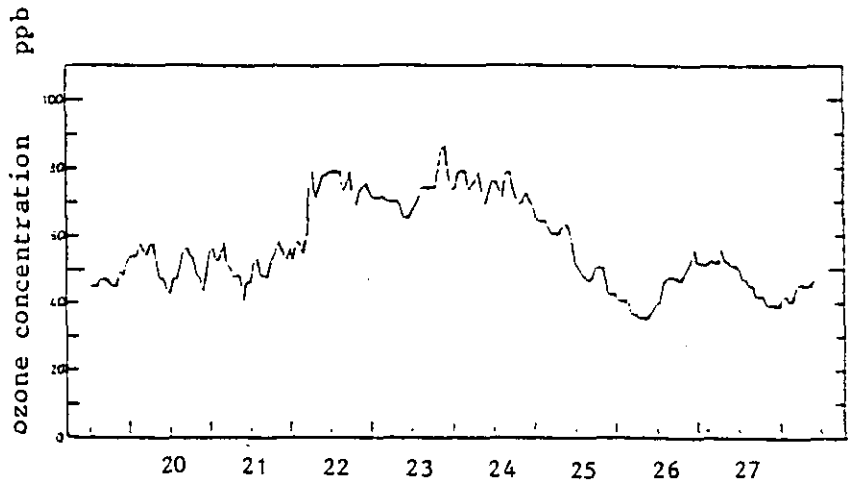


図4 1981年4月19~28日大雪山旭岳におけるオゾン濃度変化<sup>13)</sup>

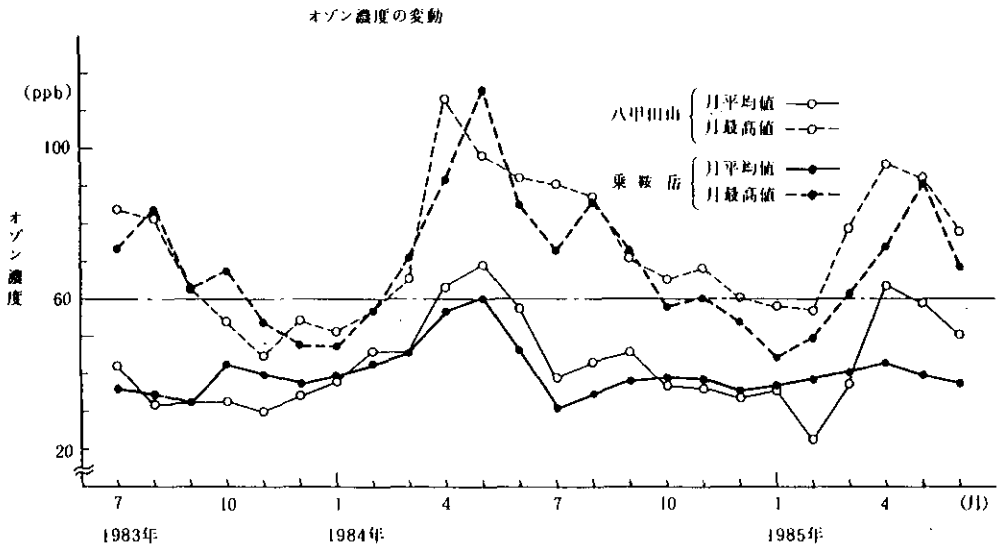


図5 オゾン濃度の変動

のとし、図6の力学的モデルを提案している。

Johnsonら<sup>25)</sup>は成層圏オゾンが対流圏へ移流するメカニズムを航空機観測によって確かめている。成層圏からのオゾンの下降はジェット気流に伴う前線後面への下降流によるものとし、また、対流圏上部から下部への移流については四つのタイプがあるとして模式図(図7)で示している。春6回、秋4回の航空機観測の結果を表1に示す。春は秋よりかなり高濃度を記録しており、最大値362ppb(秋の最大値は201ppb)を7.3km地点で示している。

Reiter<sup>26,27)</sup>は地上付近でのバックグラウンドオゾンの寄与を成層圏のマスバランスサイクルと

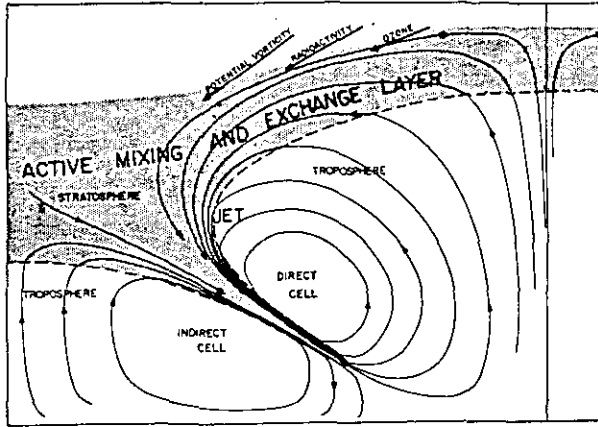


図6 成層圏から対流圏への浸入<sup>24)</sup>

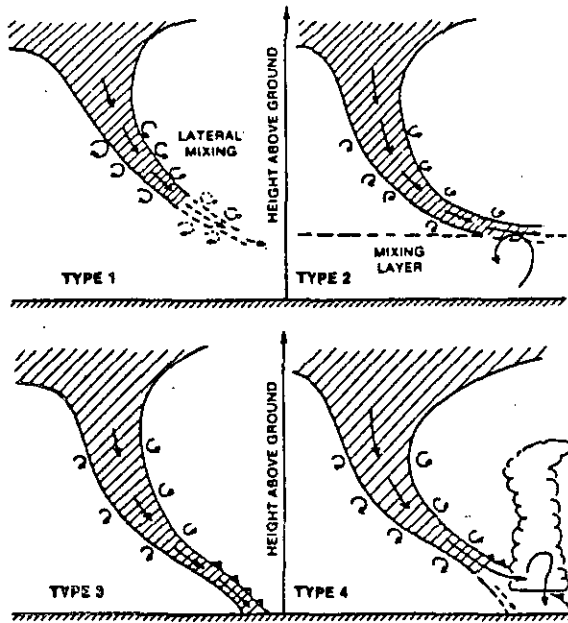


図7 対流圏上部から下部への下降<sup>25)</sup>

地上への<sup>90</sup>Srの降下量とから計算し、両者の評価がよく一致していることから、成層圏起源のオゾン量が地上で相当の量を占めることを示唆している。彼は1半球の成層圏空気の収支を表2のように示し、全体の和から成層圏間の変換を除き、1年間に成層圏オゾンの全量(2.4×10<sup>9</sup>トン)のほぼ50%が対流圏に流入するとしている。

Hofferら<sup>28,29)</sup>は、1969~79年にかけて合衆国南西部の砂漠地帯においてオゾンの測定を行っている。高気圧に伴って、オゾン濃度が高くなることを示しているが、対流圏内での移流も考えら

表1 航空機観測の結果<sup>25)</sup>

Selected Case No.	Date (1978)	Time (CST)	Approximate location of measurements*	Maximum ozone concentration (ppb)	Altitude (km ASL) of ozone maximum
1	12 May	11.27-15.16	HYS-CSM	312	7.3
	12 May	16.01-20.19	CSM-EMP	362	7.3
	13 May	14.34-19.19	MSL-MEI	318	7.3
	17 May	16.16-21.00	ABQ-GJT	282	6.9
2	18 May	09.13-13.43	RKS-GJT	299	7.3
3	19 May	13.11-17.40	GFK-FFM	231	7.3
4	5 Oct	17.15-21.37	CMI-MEM	161	7.3
	10 Oct	11.00-13.45	SUX-LNK	117	7.0
	14 Oct	11.54-16.52	STL-MEM	201	7.5
	30 Oct	15.46-19.11	INL-MSP	123	5.2

\*ABQ=Albuquerque, New Mexico; CSM=Clinton, Oklahoma; EMP=Emporia, Kansas; FFM=Fergus Falls, Minnesota; GFK=Grand Fork, N. Dakota; GJT=Grand Junction, Colorado; HYS=Hays City, Kansas; CMI=Champaign, Illinois; INL=International Falls, Minn; LNK=Lincoln, Nebraska; MEI=Meridian, Mississippi; MEM=Memphis, Tennessee; MSL=Muscle Shoals, Alabama; MSP=Minneapolis, Minnesota; RKS=Rock Springs, Wyoming; STL=St. Louis, Missouri; SUX=Sioux City, Iowa.

表2 成層圏空気と対流圏空気の混合プロセス<sup>26)</sup>  
(1半球についての質量パーセント)

圏界面高度の季節変動	10%
平均子午面循環 (Hadley Cell 内の循環)	43%
乱流混合 (ジェット気流)	20%
雷雲	} negligible
雲頂からの放射冷却による	
圏界面の移動	
成層圏間の交換	16%
合計	89%

れるので、成層圏起源とは結論できない。

成層圏オゾンの地表濃度への寄与を考えると、問題となるのは、その混合プロセスの時間スケールである。

表2に示した混合プロセスのうち、“Hadley Cell” (赤道で上昇中、緯度で下降する南北方向の大気大循環)内の循環による混合は数週間スケールの起こるとされている。一方、乱流混合によるプロセスは、それに比べて急速で、特に、ジェット気流を伴う寒冷前線によって生じる混合は、数時間のスケールで起こるとされている。

図8は、アメリカ西海岸において、ジェット気流付近でのtropopause folding (圏界面の対流圏方向への折れ曲がり)を観測した例であるが、80ppbの等濃度線が800mb程度にまで達している<sup>30,31)</sup>。このような、ジェット気流を伴う寒冷前線の後面での急速な沈降は、地表付近において

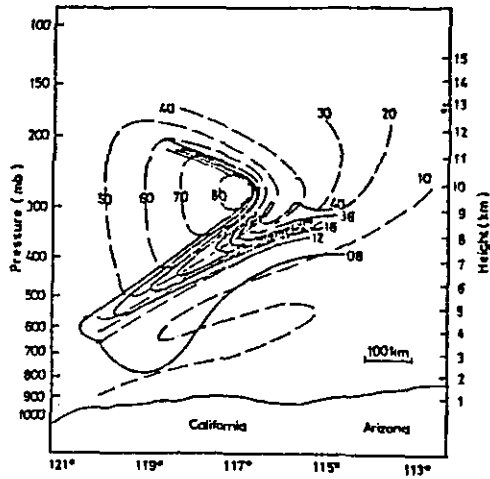


図8 ジェット気流周辺でのtropopause folding<sup>30)</sup>現象の観測

点線はジェット気流の速度(m/s)の分布を示す。風向は紙面から読者の方向に直角に吹いている。実線はオゾン(ppb)の等濃度線を示し、12ppb以上の濃度は成層圏大気を示していると考えられる。

高いオゾン濃度を与える機構として注目されている。

ジェット気流を伴う寒冷前線の後面での急速な沈降によって、高濃度が生じた例として、前述したSingh<sup>11)</sup>、Reiter<sup>27)</sup>やChung<sup>32)</sup>、Derweut<sup>33)</sup>らの報告がある。これらの例では、いずれも200 ppb程度の極めて高いオゾン濃度が測定されているが、その継続時間は、後に示す高気圧性の沈降に比べて短く、高々数時間である。ReiterがZugspitzeで1975年1月に記録している約200ppbのオゾンは、同時に測定している<sup>7</sup>Beの挙動からも成層圏起源であると推定している。

一方、Wolffら<sup>34)</sup>は、成層圏オゾンの地表濃度への寄与を確認する目的で、<sup>7</sup>Be濃度とオゾン濃度との相関をとり、田園地域で有意な結果を得たが、そこで、成層圏オゾンの地表オゾン濃度への寄与が、寒冷前線の後面だけでなく、図9に示すように、寒冷前線を背後にひかえた高気圧の後面においてもみられることを示した。高気圧後面でのオゾンは、それまで地表面近くでの光化学反応によって生成すると考えられていたため、その機構に興味を持たれたが、寒冷前線後面での沈降よりも、時間スケールの大きいものとして説明している。

また、Harthornら<sup>35)</sup>は、テキサス州において、州規模のオゾン濃度上昇が寒冷前線通過後の数日間に高気圧後面で起こっていることを確認している。

気象庁ではWMOのネットワークの一環として、過去20年以上にわたってドブソン分光光度計によるオゾン全量の観測を行っている<sup>36)</sup>。我が国では、札幌、館野、鹿児島及び那覇の4地点で測定されているが、これまでの平均年変化を図10に示す。これによると、緯度が高い地点ほど、

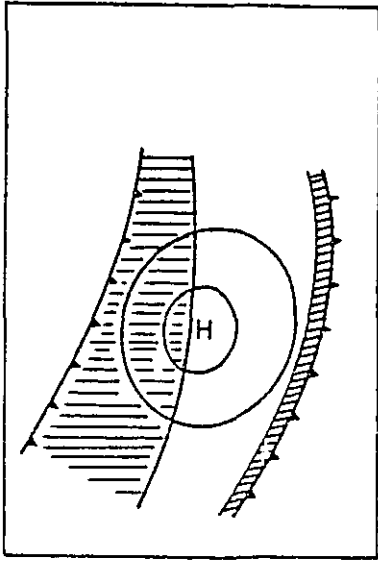


図9 成層圏オゾンの沈降により，地上のオゾン濃度が高くなる地域—斜線部<sup>34)</sup>

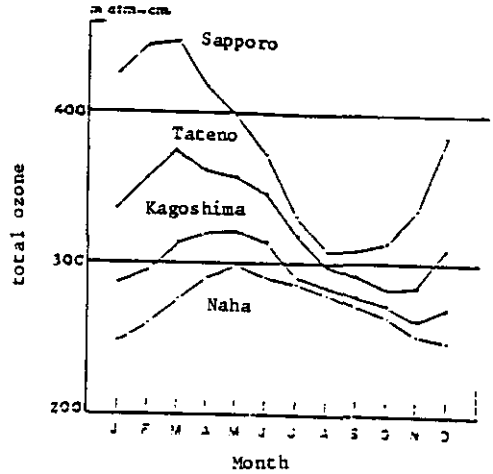


図10 全オゾン量の平均年変化<sup>36)</sup>  
(札幌、館野、鹿児島、那覇)

オゾン全量の絶対値が大きく、また、年変化のピークの位置が早いのが明確に現れている。

村松<sup>37,38)</sup>は春から夏にかけて館野上空500mb付近の高度にオゾン濃度の高い湿度の低い薄い層を観測し、その層がジェット気流に伴う前面の一部であり、成層圏起源であると結論している。

Pelsonら<sup>39)</sup>はレーザーレーダーによって成層圏内約30kmまでのオゾン濃度分布を測定し、同時に測定したオゾンゾンデの値と比較して、よく一致していることを図11に示している。レーザーレーダーによるオゾン鉛直分布の測定法が確立されれば、オゾンの連続モニタリングが可能となり、あらゆる気象条件において、オゾンの成層圏から対流圏への侵入のメカニズムが解明できるものと期待される。

#### 4 おわりに

グローバルスケールのオゾンの分布、収支、その起源などに関する文献をレビューした。環境汚染制御の観点から対流圏下層、いわゆる、環境大気中のオゾンの起源及びその寄与率などを明確にすることは重要なことである。そのためには、環境大気中でのオゾンの生成、消滅のメカニズム、成層圏から対流圏下層までのオゾンの移流、下降のプロセス、さらに、グローバルスケールでのオゾンの分布、季節変動などの要因を明らかにする必要がある。

新たなフィールド調査なども含めて、オゾンの挙動に関する研究課題は山積みしている。ここで、紹介した文献はそれらの研究推進のために役立つものと考えている。

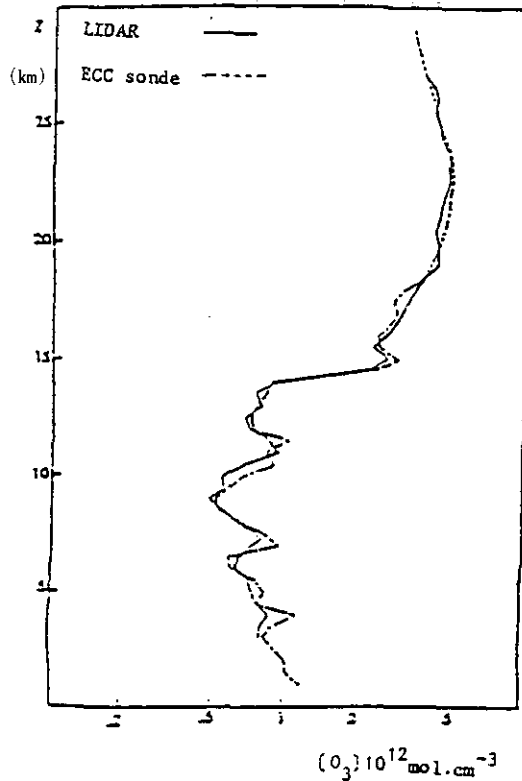


図11 レーザーレーダーとゾンデによる測定値との比較<sup>39)</sup>

#### 引用文献

- 1) Reed, R.J. (1950) : The role of vertical motions in ozone weather relationship. *J. Met.*, **7**, 263-267.
- 2) 島崎達夫(1974) : 成層圏オゾン. 東京大学出版会, 184.
- 3) Singh, H.B., W. Viegée, W.B. Johnson and F.L. Ludwig (1980) : The impact of stratospheric ozone on tropospheric air quality. *J. Air Pollut. Cont. Assoc.*, **30**, 1009-1017.
- 4) Chemeides, W. and J.G. Walker (1970) : A time dependent photochemical model for ozone near the ground. *J. Geophys. Res.*, **81**, 413-420.
- 5) Junge, C.E. (1963) : Air chemistry and radioactivity. Academic Press, **3**, 37-59.
- 6) Junge, C.E. (1962) : Global ozone budget and exchange between stratosphere and troposphere. *Tellus*, **14**, 363-377.
- 7) NOAA (1986) : Geophysical Monitoring for Climatic Change No.13 Summary Report 1984.
- 8) 忠鉢 繁(1984) : 南極昭和基地における地上オゾン濃度観測. 第25回大気汚染学会講演会講演要旨集, 301.
- 9) Chubachi, S. (1985) : Surface Ozone Observation at Showa Station. Antarctica from February 1982 to January 1983. Proceedings of the Seventh Symposium on Polar Meteorology and

- Glaciology, National Institute of Polar Research, Dec. 1985, 63-68
- 10) Ludwig, F.L., W.B. Buff and H.B. Singh (1977) : Important factors affecting rural ozone concentration, EPA-600/3. 77-001a Jan.
  - 11) Singh, H.B., F.L. Ludwig and W.B. Johnson (1987) : Tropospheric ozone: Concentrations and variabilities in clean remote atmospheres. *Atmos. Environ.*, **12**, 2185-2196.
  - 12) Singh, H.B., W. Viezee, W.B. Johnson and F.L. Ludwig (1980) : The impact of stratospheric ozone on tropospheric air quality. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **30**, 1009-1017.
  - 13) 村尾直人・大喜多敏一・太田幸雄(1982) : 成層圏オゾンの地表オキシダントに及ぼす影響に関する一考案, *天気*, **29**, 5.
  - 14) Wakamatsu, S. (1982) : Field studies on photochemical air pollution in Japan. 7th Japan-US Conference Photochemical Air Pollution and Air Pollution-related Meteorology Dec. 1-2.
  - 15) 光本茂記・植田洋臣・溝口次夫・栗田秀実(1984) : 乗鞍岳山頂におけるオゾン濃度, 1984年秋季大会講演予稿集, 日本気象学会, p.159.
  - 16) 溝口次夫(1985) : バックグラウンドオゾンの評価, 「環境化学」研究報告集B-251・R・15・8, 75-81.
  - 17) 溝口次夫・光本茂記・栗田秀実・吉田 毅・梅原 茂・早狩 進(1985) : バックグラウンドオゾンの挙動, 1985年春季大会講演予稿集, 日本気象学会, **47**, 224.
  - 18) 川村 清・伏見克彦(1978) : 綾里, 乗鞍岳, 南島島, 父島における大気中のSO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, CO, O<sub>3</sub>濃度について. *気象告第1号*, 117-123.
  - 19) 全国公害研究協議会(1977) : 環境における大気汚染物質の分布量に関する研究 I, 昭和51年度環境庁委託調査報告, 360p.
  - 20) 淵 義明・山口道夫・増田 隆(1980) : 東支那海海上におけるオゾン調査, 長崎県衛生公害研究所報告, **21**, 19-26.
  - 21) 溝口次夫・功刀正行・伊藤裕康・西川雅高・植弘澄子・宮坂恵子・廣瀬妙子(1982) : 大気成分のバックグラウンド調査, 国立公害研究所研究報告, 第36号, 61-88.
  - 22) Mizoguchi, T., M. Kunugi and M. Nishikawa (1985) : Background air pollution measurements and selection of background sites in Japan. *Res. Rep. Natl. Inst. Environ. Stud.*, 79-85, 9-19.
  - 23) Reed, R.J. (1955) : A study of characteristic type of upper-level frontogenesis. *J. Met.*, **12**, 226-237.
  - 24) Danielsen, E.F. (1968) : Stratospheric-troposphere exchange based on radioactivity, ozone and potential vorticity. *J. Atmos. Sci.*, **25**, 502-518.
  - 25) Johnson, W.B. and B. Viezee (1981) : Stratospheric ozone in the lower troposphere-1. Presentation and interpretation of aircraft measurements. *Atmos. Environ.*, **15**, 1309-1323.
  - 26) Reiter, E.R. (1976) : The role of stratospheric import on tropospheric ozone concentration. *Proc. Int. Conf. on Photochemical Oxidant Pollution and its control*. EPA Report No. EPA-600/3-77-001A.
  - 27) Reiter, E.R. (1978) : Impact of stratospheric ozone on tropospheric concentrations. *American Society for Testing and Materials*, 506-519.
  - 28) Kelly, N.A., G.T. Wolff, M.A. Ferman and P.R. Monson (1979) : Ozone measurements at a remote South Dakota site. 72nd Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, June 24-29.
  - 29) Hoffer, T.E., R.J. Farber and E.C. Ellis (1982) : Background Continental Ozone Levels in the Rural U.S. Southwest desert. *Sci. Total Environ.*, **23**, 17-30.
  - 30) Sharpiro, M.A. (1978) : Annual report of national center for atmospheric research. *Environ. Sci. Tech.*, **14**, 15-18.



- 31) Sharpiro, M.A. (1980) : Turbulent mixing within tropopause folds as a mechanism for the exchange of chemical constituents between the stratosphere and troposphere. *J. Atm. Sci.*, **37**, 994-1004.
- 32) Chung, V.S. and T. Dann (1985) : Observation of stratospheric ozone at the ground level in Regina, Canada. *Atmos. Environ.*, **19**, 157-162.
- 33) Derwent, R.G., A.E.J. Eggleton, M.L. Williams and C.A. Bell (1978) : Elevated ozone levels from natural source. *Atmos. Environ.*, **12**, 2173-2177.
- 34) Wolff, G.T., M.A. Ferman and P.R. Monson (1979) : The distribution of beryllium-7 within high pressure systems in the eastern U.S.. *Environ. Sci. Tech.*, **14**, 15-18.
- 35) Harthorn, J.W. and H.M. Warker (1976) : A "TEXUS SIZE" ozone episode tracked to its source. *Proc. Int. Conf. on Photochemical Oxidant Pollution and its control*, EPA Report No. EPA-600/3-77-001A.
- 36) 酒井重典・大越延夫・三宅 勉(1980) : 日本付近におけるオゾン全量の分布と、その季節変化。高層気象台彙報, No.441, 24-32
- 37) Muramatsu, M. (1979) : A case study of the transport of the stratospheric ozone into the troposphere. *Pap. Met. Geophys.*, **31**, 97-105.
- 38) Muramatsu, M., T. Sasaki, M. Hirota and Y. Makino (1984) : An aircraft observation of an intrusion process of stratospheric ozone into the troposphere. *Pap. Met. Geophys.*, **35**, 1-10.
- 39) Pelon, J. and G. Megie (1984) : Lidar Monitoring of the Ozone Vertical Distribution in the Troposphere and Stratosphere. *Conference Abstract of 12th. Inter. Laser Radar Conference.*

## 6 地球規模の硫黄サイクルにおける生物の役割 Role of Terrestrial Vegetations on Global Cycle of Sulfur

戸塚 績<sup>1</sup>

Tsumugu TOTSUKA<sup>1</sup>

### 要 旨

地球規模の硫黄サイクルにおける生物の役割、特に陸上植物に関して検討した。植物は葉面でCO<sub>2</sub>を吸収する際にSO<sub>2</sub>も同時に吸収する。その吸収能力は主として葉面の気孔開度で律速されるが、低濃度SO<sub>2</sub>ではSO<sub>2</sub>濃度に比例して変化する。アルファルファ個体群ではSO<sub>2</sub>濃度1 μgS/m<sup>3</sup>、320ppmCO<sub>2</sub>の場合、植物に吸収されたCO<sub>2</sub> 1 g当たり1.5×10<sup>-12</sup> mgのSO<sub>2</sub>-Sが吸収された。この値をもとに算出された地球上の陸上植物によるSO<sub>2</sub>吸収量は5.9×10<sup>12</sup>gS/yと推定された。一方、植物の根から吸収されるSO<sub>4</sub>-S量並びに植物の保持している全S量は、それぞれ180×10<sup>12</sup>gS/y並びに3700×10<sup>12</sup>gSと推定された。土壤中に生育する各種バクテリアの硫黄サイクルに対する寄与は不明であった。

### Abstract

Contributions of terrestrial vegetation on global cycle of sulfur were discussed. Plants can absorb SO<sub>2</sub> gas when they absorb CO<sub>2</sub> on the leaf surface. The ability of SO<sub>2</sub> absorption is principally regulated by a stomatal opening of leaves, and is changed in parallel with SO<sub>2</sub> concentration in the range below 0.1 ppm SO<sub>2</sub>. Populations of alfalfa can absorb 1.5×10<sup>-12</sup> mg SO<sub>2</sub>-S per 1 g CO<sub>2</sub> absorbed at 1 μg S/m<sup>3</sup> of SO<sub>2</sub> concentration and 320 ppm CO<sub>2</sub>. The global amount of SO<sub>2</sub>-S absorbed by terrestrial plants which was calculated on the basis of the mentioned rate of SO<sub>2</sub> absorption was estimated to be 5.9×10<sup>12</sup> g S/y. The global amount of SO<sub>4</sub>-S absorbed by plant roots and global amount of total sulfur contained in plant biomass were estimated to be 180×10<sup>12</sup> g S/y and 3700×10<sup>12</sup> g S, respectively. Contributions of soil microbes on the global cycle of sulfur were not clarified.

### 1 地球規模の硫黄サイクル

地球規模の硫黄の循環については、1960年以降、Eriksson<sup>1,2)</sup>、Junge<sup>3)</sup>、RobinsonとRobius<sup>4)</sup>、Kellog<sup>5)</sup>、Friend<sup>6)</sup>、Gronat<sup>ら</sup><sup>7)</sup>が報告している。図1は竹内・長谷川<sup>8)</sup>がまとめた硫黄サイクルと種々の形態の硫黄化合物の存在量を示す。最近ではSCOPE<sup>9)</sup>がこれまでの知見と

1. 国立公害研究所 生物環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Environmental Biology Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

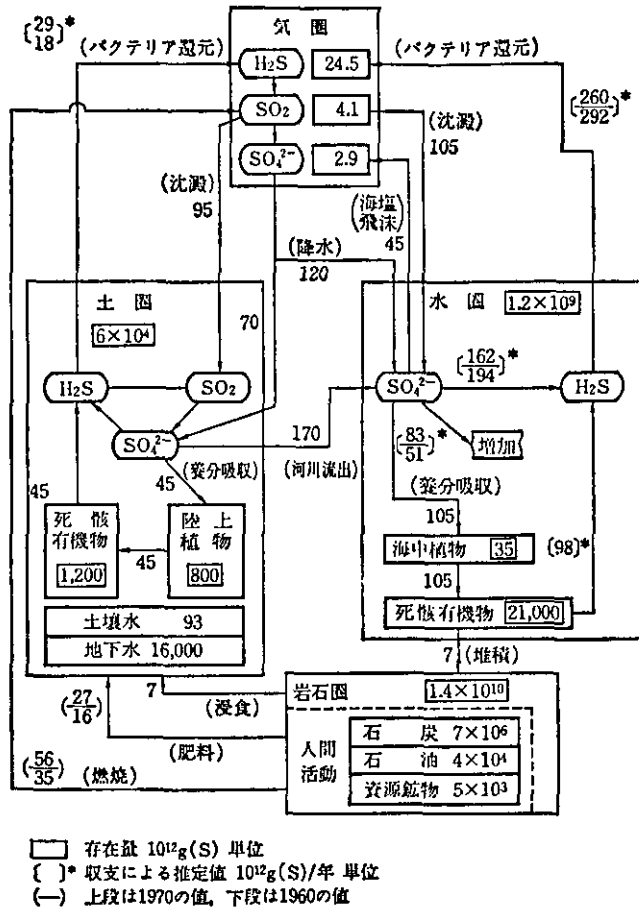


図1 地球における硫黄の循環(竹内・長谷川, 1974)<sup>9)</sup>

新しい知見をもとに改めて硫黄サイクルを検討した(表1参照)。

地球から大気へ放出される全硫黄量のうち、生物活動に依存している割合がEriksson<sup>11)</sup>のデータでは76%、Kellog<sup>9)</sup>で49%に対して、SCOPE<sup>9)</sup>のデータでは13%と低くなっている。

## 2 硫黄サイクルにおける生物の作用

### 2.1 微生物の役割

図2に硫黄サイクルにおける生物の関与を示す。生物による硫黄サイクルは主として硫酸塩が出发点と考えられる。動植物の遺体に含まれるシスチン、システイン、メチオニン、チヤミン、ピオチン、タウリンなどの含硫黄有機物がバクテリアやカビ類によって分解され、硫化水素が発生する。硫化水素は好気的あるいは嫌気的に各種の硫黄バクテリアによって酸化され、硫黄あるいは硫酸塩を生ずる。硫化水素の酸化に関与する微生物として下記の数種類が知られている。

表1 地球一大気間の硫黄収支<sup>11)</sup>

MAIN FLUXES OF SULFUR BUDGET (Tg/year, as S)							
FLUX	Eriksson (1960) <sup>1)</sup>	Junge (1963) <sup>3)</sup>	Robinson とRobins (1968) <sup>4)</sup>	Kelloggら (1972) <sup>5)</sup>	Friend (1973) <sup>6)</sup>	Granatら (1976) <sup>7)</sup>	SCOPE (1979) <sup>9)</sup>
<b>Land</b>							
Anthropogenic Emission	39	40	70	50	65	65	70
Volcanic Emission	--	--	--	0.7	2	3	<u>28</u>
Eolian Emission	--	--	--	--	--	0.2	<u>20</u>
Bioemission	77	70	68	} 89	58	--	23
<b>Ocean</b>							
Bioemission (coastal)	190	160	30	}	48	5	12
Bioemission (open sea)	--	--	--		--	27	19
Marine Salt Emission	44	--	44	43	44	44	<u>250</u>
<b>Land</b>							
SO <sub>2</sub> absorption	77	70	26	15	15	28	39
SO <sub>4</sub> and SO <sub>2</sub> wash out	} 57	55	70	86	86	43	58
SO <sub>4</sub> deposition		15	20	10	20	--	24
<b>Ocean</b>							
SO <sub>2</sub> absorption	70	70	25	--	25	10	8
SO <sub>4</sub> and SO <sub>2</sub> wash out	} 146	60	} 71	72	} 71	63	<u>230</u>
SO <sub>4</sub> deposition		--		--		--	--

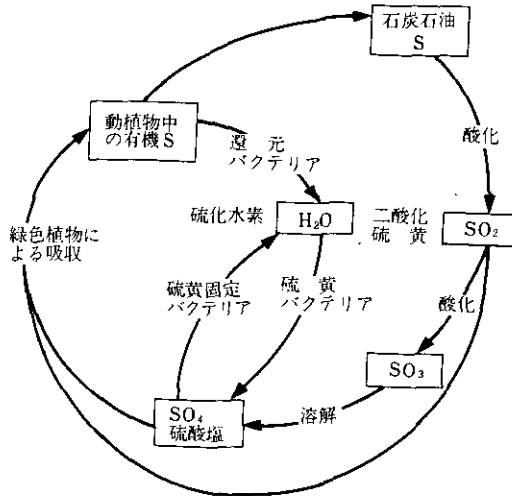
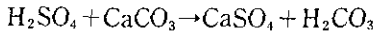
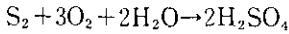
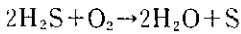
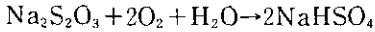
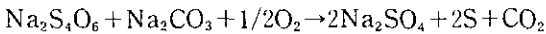
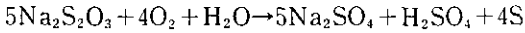
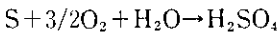
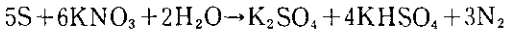
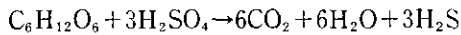


図2 硫黄のサイクル(生物の作用)(山縣, 1973より)<sup>10)</sup>

1) *Beggiatoa*, *Thiothrix*, *Achromatium*2) *Thiobacillus*a) *T. thiooxidans*, *T. novellus*b) *T. thioparus*c) *T. thiooxidans*d) *T. denitrificans*

このような生物の作用によって硫酸カルシウムや硫化鉄の鉱床が形成されたと考えられている。

一方、*Desulfovibrio*や*Desulfotomaculeum*などの硫黄固定をバクテリアが下記の反応によって硫酸塩から硫化水素を形成している。



中井と辻<sup>11)</sup>によると愛知県三河湾の海岸6か所で潮間帯における $\text{H}_2\text{S}$ の放出量が実測されている。八耳ら<sup>12)</sup>は干潮時に測定限界( $10^{-7}\text{molH}_2\text{S}/\text{m}^2/\text{h}^{-1}$ )以上の発生量を検出した。その値は昼間で平均 $2.7 \times 10^{-5}\text{molH}_2\text{S}/\text{m}^2/\text{h}^{-1}$ 、夜間で $4.9 \times 10^{-4}\text{molH}_2\text{S}/\text{m}^2/\text{h}^{-1}$ と昼間より夜間の方が1けたないし2けた多く放出されている。表2は愛知県三河湾の海岸6か所の底質の異なる潮間帯の干潮時における $\text{H}_2\text{S}$ 発生量を示す。バクテリアによる $\text{SO}_4^{2-}$ の還元によると考えられる $\text{H}_2\text{S}$ の発

表2 潮間帯からの $\text{H}_2\text{S}$ 発生量<sup>12)</sup>

Locality	Average $\text{H}_2\text{S}$ emission rate $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{h}$	Maximum $\text{H}_2\text{S}$ emission rate/ $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{h}$	No. of measurements
Nishiura	1.	3.8	4
Takeshima	1.	2.1	2
Gamagohri	76	23000	61
Ohtsuka	<0.1*	5.4	4
Umeyabu	0.9	6.6	4
Shiraya	<0.1*	<0.1*	3

\*These values were below the detection limit.

生は、底質中の有機炭素含有量と密接な関係があるという<sup>11)</sup>。八耳ら<sup>12)</sup>は上に述べた測定値をもとに、日本列島の潮間帯から放出される全 $H_2S$ 量を推算した。それによると平均的な海岸推植物の有機炭素含量を1.0%、 $H_2S$ 発生速度(平均) $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol } H_2S / \text{ m}^2 / \text{ h}^{-1}$ 、潮間帯の幅を100mと仮定して、日本列島の全潮間帯からの全 $H_2S$ 発生量が $9 \times 10^7 \text{ gS/y}$ になるという。

土壌中のバクテリアによる $H_2S$ の発生量については数量的な評価を可能とする資料が報告されていないようである。

## 2.2 陸上植物の根による硫酸塩の吸収

植物による硫酸塩の吸収は主として根の代謝活性に依存している。また、根の吸収能力は植物の種類によって著しく変化する。表3に数種の作物についての測定結果が示されている。

植物体に含まれる硫黄は大気中の $SO_2$ に由来する硫黄と根から吸収された硫酸塩に由来する硫黄からなる。植物体内の総硫黄量はその硫黄濃度と植物体現存量とから算出できる。その値から葉面を介して吸収された $SO_2$ -S量を差し引けば、根から吸収された $SO_4$ -S量を評価できることになる。

表3 コムギ、サトウダイコン、トマトにおける染色体の倍数体の差異による根の硫酸塩吸収速度の差異 (Barber, 1984)<sup>13)</sup>

種名	倍数体	$SO_4^{2-}$ Influx kinetics	
		$K_m$ (mmol/l)	$I_{max}$ ( $\mu\text{mol/g}_{D.M.} \cdot \text{h}$ )
Wheat	2n	0.06	2.5
	4n	0.06	3.0
	6n	0.06	4.1
Sugar beet	2n	0.22	2.8
	3n	0.19	3.6
	4n	0.12	4.5
Tomato	2n	0.12	2.4
	4n	0.06	1.0

$I_{max}$ は最大吸収速度、 $K_m$ は $I_{max}$ の1/2における硫酸塩濃度を示す。

## 2.3 植物の葉による $H_2S$ の吸収

Thompsonら<sup>14)</sup>は温室内で各種植物に $H_2S$ を30, 300, 3000ppbの濃度で28~135日間と植物の種類によって暴露日数を変えて植物の生育変化を実験している。それによるとアルファルファでは28~35日間の暴露処理により、30ppb区では生長阻害はほとんど認められないが、わずかであるが生長促進さえ認められた。しかし、300と3000ppbの両区では生長阻害が認められた(表4)。植物体内の $SO_4$ -Sの濃度(%)は $H_2S$ 暴露時の $H_2S$ 濃度が高いほど高くなっている。例えば30

表4 H<sub>2</sub>S処理によるアルファルファの地上部乾物量  
及び体内硫黄含有量の変化  
(Thompsonら, 1978)<sup>14)</sup>

	H <sub>2</sub> S, ppb	品 種 名			
		Eldorado		Hayden	
		Av dry wt/ pot, g	全 S as SO <sub>4</sub> , %	Av dry wt/ pot, g	全 S as SO <sub>4</sub> , %
第1回刈取り	0	52y	1.03	52x	0.92
13 Aug 1975	30	51y	1.23	52x	1.36
	300	42y	2.45	32y	2.44
	3000	16z	4.85	11z	5.20
第2回刈取り	0	45y	0.94	46y	1.00
9 Sept 1975	30	46y	1.10	43y	1.29
	300	31z	3.00	28z	3.41

Values followed by different letters are different at the 1% level, 暴露日数28~35日間.

ppbH<sub>2</sub>Sの場合、コントロールに比較して0.44%だけSO<sub>4</sub>-S濃度が高い。したがって、地表から放出されるH<sub>2</sub>Sが極低濃度の場合、陸上植物は生育阻害を受けることなく、体内にH<sub>2</sub>Sを吸収し、硫酸塩の形で体内に硫黄が蓄積される。

#### 2.4 植物によるSO<sub>2</sub>ガスの吸収について

植物は葉面にある気孔を通して空気中のCO<sub>2</sub>を取り込むと同時に体内の水分を放出して、体温を調節したり、根から養分を吸収する原動力を生み出している。気孔の開度が植物をとり巻く環境条件、特に明るさに応じて調節され、植物の水分欠乏を防ぎながら、最適な生長を示すように植物体のガス交換を制御している。そのようなガス交換の際に空気中に含まれる大気汚染ガスが植物体に取り込まれる。

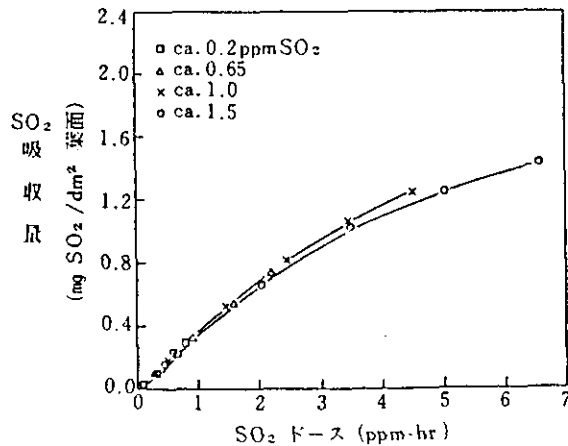
##### 2.4.1 単位葉面積当たりのガス吸収速度

植物の汚染ガス吸収速度は主として葉面の気孔開度によって支配されている。一方、植物の水分放出を意味する蒸散速度は主に葉面の気孔開度や空気中の湿度によって変化する。そこで、空気の乾燥状態の程度を示す水蒸気飽差の単位量当たり蒸散速度は気孔開度の一つの指標となりうる。気孔がよく開く植物は葉から水分を放出しやすい。したがって、植物を育てるとき、かん水を多く必要とする植物の方が概してガス吸収能力が高いといえる。表5に二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)、について、各種植物のガス吸収速度の測定例を示す。

植物のガス吸収速度は暴露時のガス濃度と暴露時間の長さによって変化する。それ故汚染ガ

表5 各種植物におけるSO<sub>2</sub>吸収速度と沈着速度

植物名	測定条件	SO <sub>2</sub> 吸収速度 mg·dm <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup>	沈着速度* cm·s <sup>-1</sup>	文献		
ハナノキ		0.088	0.09			
シラカバの一種	気温27±1℃	0.086	0.09			
モミジバフウ	湿度51±7%	0.074	0.08			
トキワサンザシ	照度1300ft <sup>-2</sup>	0.072	0.08	Roberts		
セイヨウイボタノキ	SO <sub>2</sub> 濃度1ppm	0.068	0.07	(1974) <sup>15)</sup>		
シャクナゲの一種		0.056	0.06			
ヤチダモの一種		0.046	0.05			
ミヤマキリシマ		0.044	0.05			
ヨーロッパアカマツ	野外条件下、夏(3~11月)		0.13	Granat		
"	" 冬(12~2月)		0.09	(1983) <sup>16)</sup>		
<i>Diplacus aurantiacus</i>	気温20±1℃	暴露時 { 1 (h)	0.183	0.20	Winner & Mooney	
	湿度55±2%		4	0.208		0.23
	照度(光合成有効日射): 間 1000μE·m <sup>-2</sup> ·s±5%		8	0.139		0.15
<i>Heteromeles arbutifolia</i>	SO <sub>2</sub> 濃度(ppm):	暴露時 { 1	0.248	0.15	(1980) <sup>17)</sup>	
	<i>D.aurantiacus</i> : 0.96		4	0.230		0.14
	<i>H.arbutifolia</i> : 1.71		8	0.169		0.10
インゲンマメ	気温27~28℃	0.06	0.06			
トマト	湿度 65%	0.11	0.12	名取・戸塚		
ソラマメ	照度 約30klx	0.19	0.20	(未発表)		
ヒマワリ	SO <sub>2</sub> 濃度: 1ppm で1時間暴露	0.20	0.21			

\*SO<sub>2</sub>吸収速度/暴露時のガス濃度として算出した値。図3 ヒマワリのSO<sub>2</sub>吸収量とSO<sub>2</sub>濃度×暴露時間(SO<sub>2</sub>ドース)との関係

測定条件: 照度20klx, 気温35~36℃, 湿度65%.

大政・安保(1979)<sup>18)</sup>より改作.



スドース(濃度×暴露時間)と植物体内へのガスの取り込み量との関係を調べる必要がある。図3にヒマワリ葉のSO<sub>2</sub>吸収量とSO<sub>2</sub>ドースとの関係を示す。SO<sub>2</sub>ドースが3 ppm・hまでNO<sub>2</sub>取り込み量が直線的に増加している。この直線のこう配は汚染ガスの単位濃度当たりのガス吸収速度を示す(0.3mgSO<sub>2</sub>/dm<sup>2</sup>葉面/h/ppmSO<sub>2</sub>)。空気中のSO<sub>2</sub>濃度が0.1ppmの場合、ヒマワリのSO<sub>2</sub>吸収速度は0.1×0.3=0.03mgSO<sub>2</sub>/dm<sup>2</sup>/hとなる。一方、ガス取り込み量がSO<sub>2</sub>ドース3 ppm・hまで直線的に増加しているので、SO<sub>2</sub>濃度が0.1ppmの場合、上記の吸収速度が30時間(3÷0.1=30時間)持続しうることを意味している。空気中SO<sub>2</sub>濃度が0.05ppmではガス吸収速度が0.015mgSO<sub>2</sub>/dm<sup>2</sup>/hと半減し、持続時間は60時間と倍増する。植物のガス吸収量と汚染ガスドースとの間に直線関係が成立するドースの範囲はガスの種類によって異なり、植物、特に孔辺細胞に対する毒性の強いガスほどその範囲は狭くなる。

#### 2.4.2 ガス沈着速度について

一般に物体の表面に汚染ガスが吸収・沈着(以後、これを収着と呼ぶ)される速度(F・mg・cm<sup>-2</sup>・s<sup>-1</sup>)は次式で求められる。

$$F = Vd \cdot C$$

ここではVdはガス沈着速度(cm・s<sup>-1</sup>)、Cは汚染ガス濃度(mg・cm<sup>-3</sup>)を示す。すなわち、ガスの沈着速度は、物体におけるガスの収着速度を汚染ガス濃度で割った値である。また、沈着速度は物体表面上で鉛直方向のガス濃度、気温、湿度、風速の変化を測定して、空気力学的に算出されうる<sup>19)</sup>。表5に単位葉面積当たりのガス吸収速度を暴露時のガス濃度で割って得られた沈着速度の近似値(収着速度が不明なため正確な値ではない)を示す。その値(cm・s<sup>-1</sup>)はSO<sub>2</sub>に対して草本植物で0.1~0.2、木本植物で0.05~0.1となっている。なお、これらの値が汚染ガス濃度によってどのように変化するかを検討する必要がある。図3に示したガス取り込み量と汚染ガスドースとの間に直線関係が成立する範囲内では沈着速度も一定になると思われる。

#### 2.4.3 植物個体群のガス収着速度

植物個体群の単位土地面積当たりのガス収着量には、植物体の表面と地表面におけるガスの吸収量と吸着量が含まれる。清水・戸塚<sup>20)</sup>はヒマワリ個体群にSO<sub>2</sub>暴露し、植物体中の硫黄含有量の増分を測定して植物によるSO<sub>2</sub>吸収速度を算出した。この結果を利用して、空気中のSO<sub>2</sub>濃度、個体群上の照度とヒマワリ個体群のSO<sub>2</sub>吸収速度との関係をシミュレーションモデルによって推定した。図4にみられるように、ヒマワリ個体群のガス吸収速度はガス濃度が増大するにつれてある程度まで直線的に増大すること、SO<sub>2</sub>濃度が0.1ppm以下では個体群上の照度(日中の平均値)が40klx程度で飽和することを示している。また、LAIが大きくなるにつれて増大する。ちなみにSO<sub>2</sub>濃度0.1ppm(0.262mgSO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, 25℃)、40klxのとき、ヒマワリ個体群(LAI=4)の

ガス吸収速度は $1.8\text{mgSO}_2/\text{dm}^2$ 地面/14時間明期となっている。沈着速度(近似値)に換算すると $1.4\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ となる。

一方、地表面におけるガス吸収について、Payrisaat と Beilke<sup>21)</sup>がヨーロッパの各種土壌について測定している(表6)。沈着速度は土質によって若干異なり、 $0.4\sim 0.6\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ の範囲で変化している。この値は土壌のpHと含水量によって変化し、土壌pHの低下につれて沈着速度がほぼ直線的に減少する。また、土壌含少量の低い方が高い場合より沈着速度は小さい(図5)。

Hill<sup>22)</sup>がアルファルファ個体群(LAI:  $4\sim 5.5$ )で各種汚染ガスの取り込み量を測定した結果を図6に示す。この実験では個体群内の地表面を被覆していないので、図6の縦軸の値は植物体と地表面のガス取着量の合計値を示している。同図の直線のこう配から $\text{SO}_2$ 沈着速度は $2.8\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ となる。その他の汚染ガスの沈着速度は $\text{CO}0.0$ ,  $\text{NO}0.10$ ,  $\text{CO}_20.33$ ,  $\text{PAN}0.63$ ,  $\text{O}_31.67$ ,  $\text{NO}_21.90$ ,  $\text{Cl}_22.07$ ,  $\text{HF}3.77$ となっている。汚染ガスの種類による沈着速度の差異は、汚染ガスの分子拡散係数の差異と植物の気孔底におけるガス濃度の差異に起因する<sup>23)</sup>。

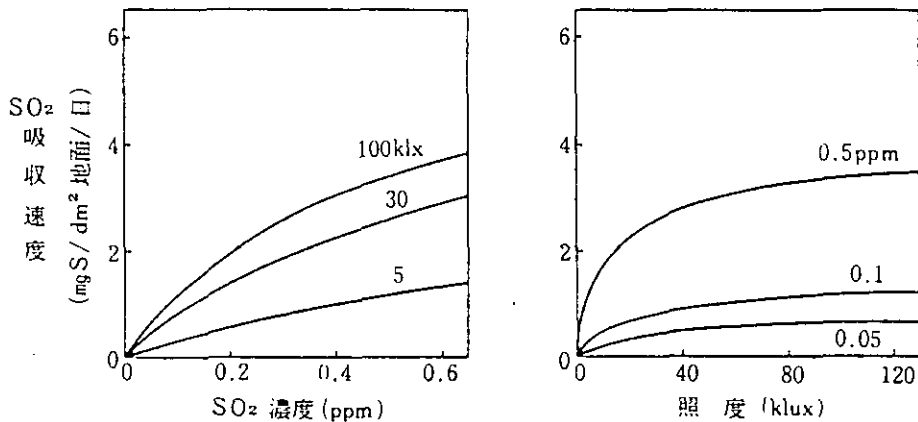


図4 ヒマワリ集団による単位土地面積あたりの $\text{SO}_2$ 吸収速度と $\text{SO}_2$ 濃度(左図: 図中の数字は照度klx), 照度(右図: 図中の数字は $\text{SO}_2$ 濃度ppm)との関係(14時間日長, 気温 $25^\circ\text{C}$ (昼)/ $20^\circ\text{C}$ (夜間), 湿度75%の場合<sup>20)</sup>。

表6 ヨーロッパの土壌の $\text{SO}_2$ 沈着速度 (Payrisaat and Beilke, 1975)<sup>21)</sup>

土壌の種類	$\text{SO}_2$ 沈着速度 ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ )
Rendsina	0.60
alluvial clay	0.56
parabrown	0.54
podsol	0.47
terra furea	0.52
pseudo clay	0.42
fen	0.38

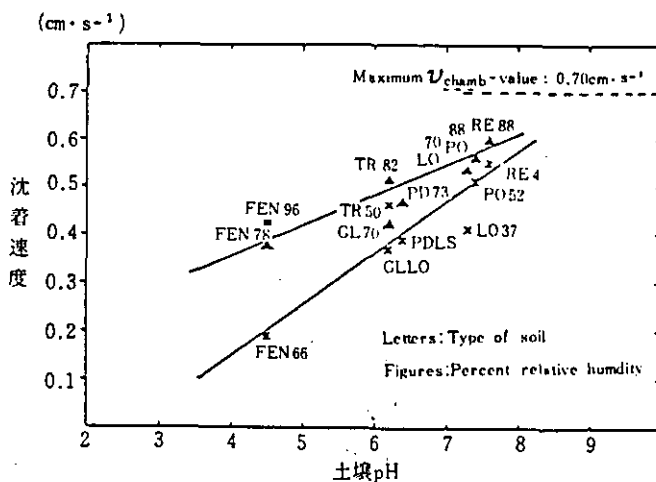


図5 土壤含水量を異にする土壤のpHとSO<sub>2</sub>沈着速度(cm·s<sup>-1</sup>)との関係 (Payrisaat and Beilke, 1975)<sup>21)</sup>  
 図中の符号は土質の差異を示し、数字は土壤含水量を(%)を示す。  
 測定条件：SO<sub>2</sub>は最大で2.3ppm、20~30分間暴露。

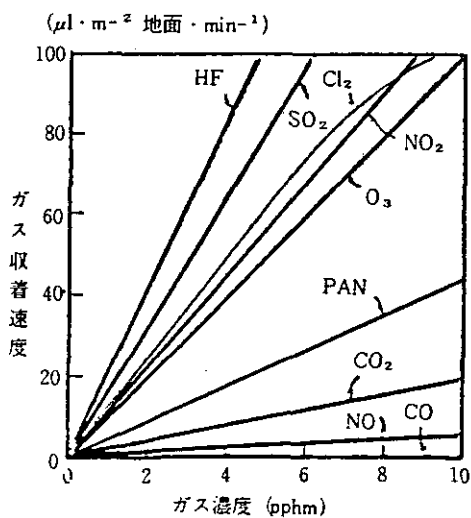


図6 アルファルファ個体群における各種汚染ガスの収着速度(μl·m<sup>-2</sup>地面·min<sup>-1</sup>)(Hill, 1971)<sup>22)</sup>  
 個体群の葉面積指数は4~5.5、測定条件：気温23~24℃、湿度45~50%、照度40~45klx、群落上20cmにおける風速1.8~2.2m·s<sup>-1</sup>、暴露時間1~2時間。

### 3 地球規模の硫黄サイクルにおける植生の寄与

地球上には気候帯によって異なった植生が発達している。それぞれの植生の総生産量(1年間当たりに吸収されるCO<sub>2</sub>量を乾物重に換算した値)並びに総生産量からその植生の呼吸量を差し引いた純生産量が表7に示されている。

表7 世界の各大生態系の一次生産(総生産, 純生産)の推定値 (Golley, 1972)<sup>24)</sup>

生態系	面積 (×10 <sup>6</sup> km <sup>2</sup> )	総生産量(P <sub>G</sub> ) (×10 <sup>9</sup> t・y <sup>-1</sup> )	純生産量(P <sub>G</sub> ) (×10 <sup>9</sup> t・y <sup>-1</sup> )	P <sub>n</sub> /P <sub>G</sub> 比
熱帯林	20	133	40.0	0.30
温帯林	6	26	7.8	0.30
亜寒帯林	10	27	8.0	0.30
サバンナ	15	18	10.5	0.58
草原	25	13	7.5	0.58
砂漠	25	3	1.8	0.60
耕地	15	16	9.8	0.61
ツンドラ	10	3	2.0	0.67
氷雪地	15	0	0.0	—
その他	7	2	1.4	0.70
陸地(小計)	148	241	88.8	0.37
海洋	361	92	55.0	0.60
地球全体	509	333	143.8	0.43

植物は葉面でCO<sub>2</sub>を吸収する際に空気中に含まれるSO<sub>2</sub>も同時に吸収してしまう。SO<sub>2</sub>濃度が大気中のバックグラウンド濃度のように低い場合は、SO<sub>2</sub>を吸収しても植物は被害を受けない。植物によるCO<sub>2</sub>やSO<sub>2</sub>の吸収は主として気孔拡散抵抗によって支配されている。それ故、大気中のSO<sub>2</sub>濃度が植物に障害を与えないような極低濃度の範囲であれば、CO<sub>2</sub>吸収量とSO<sub>2</sub>吸収量との比をあらかじめ求めておけば、総生産量のデータをもとに植生へのSO<sub>2</sub>吸収量を算出することができる。

図6に示したアルファではSO<sub>2</sub>の沈着速度が2.8cm・s<sup>-1</sup>に対して、CO<sub>2</sub>のそれは0.33cm・s<sup>-1</sup>である。植物のCO<sub>2</sub>吸収速度は空気中のCO<sub>2</sub>濃度が350ppm程度まで、CO<sub>2</sub>濃度の上昇に比例してほぼ直線的に増大する。したがって、大気中濃度が320ppmの場合、アルファルファの総光合成速度(CO<sub>2</sub>)<sub>Abs</sub>は、1ppmCO<sub>2</sub>が1.8mgCO<sub>2</sub>m<sup>-3</sup>に相当することを考慮して

$$\begin{aligned} (\text{CO}_2)_{\text{Abs}} &= 0.33 \times 10^{-2} \times 1.8 \times 320 \times 10^{-2} \times 3600 \\ &= 68 \text{mgCO}_2/\text{dm}^2/\text{h} \end{aligned}$$

となる。

一方、地球規模の大気中SO<sub>2</sub>のバックグラウンド濃度/μgS/m<sup>3</sup>(=0.763ppbSO<sub>2</sub>)<sup>25)</sup>におけるアルファルファのSO<sub>2</sub>吸収速度(SO<sub>2</sub>)は、

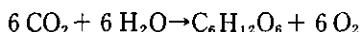
$$[\text{SO}_2]_{\text{Abs}} = 2.8 \times 10^{-2} \times 1 \times 10^{-3} \times 10^{-2} \times 3600 = 1008 \times 10^{-5} \text{mgS/dm}^2/\text{h}$$

したがって、空气中CO<sub>2</sub>濃度320ppm、SO<sub>2</sub>濃度0.763ppbにおけるアルファルファの[SO<sub>2</sub>]<sub>Abs</sub>/[CO<sub>2</sub>]<sub>Abs</sub>の値は、

$$[\text{SO}_2]_{\text{Abs}}/[\text{CO}_2]_{\text{Abs}} = \frac{100.8 \times 10^{-5}}{68 \times 10^{-3}} = 1.5 \times 10^{-2} \text{mgS/gCO}_2$$

ヒマワリ個体群のSO<sub>2</sub>沈着速度は前述したように、1.4cm・s<sup>-1</sup>と測定された。ヒマワリ個体群の純光合成速度は照度40klx、300ppmCO<sub>2</sub>において30mgCO<sub>2</sub>/dm<sup>2</sup>/hである<sup>26)</sup>。これに個体群の呼吸速度5mgCO<sub>2</sub>/dm<sup>2</sup>/hを加算して、総光合成速度は35mgCO<sub>2</sub>/dm<sup>2</sup>/hとなる。320ppmCO<sub>2</sub>ではこの値が37mgCO<sub>2</sub>/dm<sup>2</sup>/hとなる。これをもとにCO<sub>2</sub>の沈着速度を算出すると、0.18cm・s<sup>-1</sup>となる。ヒマワリ個体群の[SO<sub>2</sub>]<sub>Abs</sub>/[CO<sub>2</sub>]<sub>Abs</sub>の値は1.4×10<sup>-2</sup>となり、アルファルファのそれとほぼ同様な値を示す。そこで上に述べたアルファルファで得られた[SO<sub>2</sub>]<sub>Abs</sub>/[CO<sub>2</sub>]<sub>Abs</sub>の値をその他の植物にも共用できると仮定して、地球規模の植生によるSO<sub>2</sub>吸収量を推定してみた。

表7にみられるように、陸地における総生産量241×10<sup>15</sup>g乾物/yをCO<sub>2</sub>吸収量に換算する方法として、光合成の基本的反応式、



をもとに、植物吸収されたCO<sub>2</sub>/g当たりで0.614gの乾物(DM)が生産されると仮定できる。そこで上述の総生産量241×10<sup>15</sup>gDM/yは、

$$\left( \frac{241 \times 10^{15}}{0.614} \right) \text{gCO}_2/\text{y}$$

となり、吸収されたSO<sub>2</sub>-S量は $\frac{241 \times 10^{15}}{0.614} \times 1.5 \times 10^{-5} = 5.9 \times 10^{12} \text{gS/y}$

となる。

一方、地表面で吸着されるSO<sub>2</sub>量は表4より、地表面でのSO<sub>2</sub>沈着速度を0.5cm/sと仮定できる。大気中SO<sub>2</sub>濃度のバックグラウンド値/μgS/m<sup>3</sup>(=0.763ppbSO<sub>2</sub>)におけるSO<sub>2</sub>沈着量は、

$$0.5 \times 10^{-2} \times 1 \times 10^{-3} \times 3600 \times 24 \times 365 = 158 \text{mgS/m}^2/\text{y}$$

地球上の陸地面積148×10<sup>12</sup>m<sup>2</sup>(表7参照)におけるSO<sub>2</sub>沈着総量は、

$$148 \times 10^{12} \times 0.158 = 23 \times 10^{12} \text{gS/y} \quad \text{となる。}$$

植物体に含まれる硫黄は大部分が根から吸収される。1年間に根から吸収される硫黄量は植物体の硫黄含有量と純生産量のデータから推定できる。植物体の硫黄含有量は0.1~0.5%(対乾量)<sup>27)</sup>であるが、多くの植物で0.2~0.4%になるので、平均0.2%と仮定する。地球上の陸地全体

における植生の純生産量は表7より、 $88.8 \times 10^{15} \text{gDM/y}$ である。したがって、根から吸収される硫黄量は、

$$88.8 \times 10^{15} \times 0.002 = 180 \times 10^{12} \text{gS/y}$$

植生の純生産量の推定値は研究者によってばらつきがある(表8参照)が、ほぼ同程度の数値を示している。

次に植生が保持している硫黄量は植物体現存量に植物体の硫黄含有率をかけて求められる。陸地の総現存量は表8より $1837 \times 10^{15} \text{gDM}$ である。硫黄含有率0.2%をかけると、植生に保持されている硫黄量は、 $1837 \times 10^{15} \times 0.002 = 3700 \times 10^{12} \text{gS}$ となる。

図1に示されている竹内<sup>8)</sup>の硫黄の循環図では大気から地表に沈着する $\text{SO}_2\text{-S}$ 量がここでえられた値 $23 \times 10^{12} \text{gS/y}$ と比較して著しく高く( $95 \times 10^{12} \text{gS/y}$ )、過大評価されていると思われる。また、植物体に保持されている硫黄量 $800 \times 10^{12} \text{gS}$ も、上述の推定値( $3700 \times 10^{12} \text{gS/y}$ )と比較すると1/5程度である。

表8 世界の一次生産力と植物現存量(Whittaker & Likens, 1975)<sup>28)</sup>

	面積 ( $10^6 \text{km}^2$ )	純生産量(乾量)			現存量(乾量)		
		変動幅 ( $\text{t} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{y}$ )	平均 ( $\text{t} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{y}$ )	総量 ( $10^9 \text{t} \cdot \text{y}^{-1}$ )	変動幅 ( $\text{t} \cdot \text{ha}^{-1}$ )	平均 ( $\text{t} \cdot \text{ha}^{-1}$ )	総量 ( $10^9 \text{t}$ )
熱帯多雨林	17.0	10~35	22	37.4	60~800	450	765
熱帯季節林	7.5	10~25	16	12.0	60~600	350	260
温帯常緑林	5.0	6~25	13	6.5	60~2000	350	175
温帯落葉林	7.0	6~25	12	8.4	60~600	300	210
亜寒帯林	12.0	4~20	8	9.6	60~400	200	240
疎林・低木林	8.5	2.5~12	7	6.0	20~200	60	50
サバンナ	15.0	2~20	9	13.5	2~150	40	60
温帯草原	9.0	2~15	6	5.4	2~50	16	14
ツンドラ・高山草原	8.0	0.1~4	1.4	1.1	1~30	6	5
砂漠・半砂漠の低木林	18.0	0.1~2.5	0.9	1.6	1~20	7	13
真の砂漠(岩石, 砂, 氷)	24.0	0~0.1	0.03	0.07	0~2	0.2	0.5
耕地	14.0	1~40	6.5	9.1	4~120	10	14
沼地・沼沢	2.0	8~60	30	6.0	30~500	150	30
湖沼・河川	2.0	1~15	4	0.8	0~1	0.2	0.05
[陸地の合計]	149	—	7.82	117.5	—	122	1837
外洋	332.0	0.02~4	1.25	41.5	0~0.05	0.03	1.0
湧昇流域	0.4	4~10	5	0.2	0.05~1	0.2	0.008
大陸棚	26.6	2~6	3.6	9.6	0.01~0.4	0.01	0.27
付着藻類・サンゴ礁	0.6	5~40	25	1.6	0.4~40	20	1.2
入江	1.4	2~40	15	2.1	0.1~40	10	1.4
[海洋の合計]	361	—	1.55	55.0	—	0.1	3.9
[地球全体]	510	—	3.36	172.5	—	36	1841

## 4 まとめ

各種のバクテリアが地球規模の硫黄(S)サイクルに関与しているが、それらの寄与度は不明である。植物によるガス状硫黄化合物の吸収は主として葉面の気孔開度によって律速されている。植物は葉面でCO<sub>2</sub>を吸収する際にSO<sub>2</sub>も同時に吸収する。その吸収速度はSO<sub>2</sub>が0.1ppm以下と低濃度の範囲ではガス濃度に比例する。植物群落では単位土地面積当たりのガス吸収速度はガス濃度の他に群落上の照度、葉面積指数によって変化しうる。ヒマワリ個体群のSO<sub>2</sub>吸収速度は晴天日の1日当たり1.8mgSO<sub>2</sub>/dm<sup>2</sup>地面であった。アルファルファ個体群では大気バックグラウンド濃度が320ppmCO<sub>2</sub>, 0.76ppbSO<sub>2</sub>(=1μgS/m<sup>3</sup>)の場合、植物に吸収されたCO<sub>2</sub>1g当たり1.5×10<sup>-2</sup>mgのSO<sub>2</sub>-Sが吸収された。この値をもとに算出された地球上の陸上植物によるSO<sub>2</sub>吸収量は5.9×10<sup>12</sup>gS/yと推定された。一方、植生の根から吸収されるSO<sub>4</sub>-S量並びに植生の保持している全S量はそれぞれ180×10<sup>12</sup>gS/y, 並びに3700×10<sup>12</sup>gSと推定された。

## 引用文献

- 1) Eriksson, E. (1960) : The yearly circulation of chloride and sulfur in nature: meteorological, geochemical and pedological implications. Part II. *Tellus*, **12**, 63-109.
- 2) Eriksson, E. (1963) : The yearly circulation of sulfur in nature. *J. Geophys. Res.*, **68**, 4001-4008.
- 3) Junge, C.E. (1963) : Sulfur in the atmosphere. *J. Geophys. Res.*, **68**, 3975-3976.
- 4) Robinson, E. and R. Robinsons (1968) : Emissions, concentrations and fate of gaseous atmospheric pollutants. Stanford Res. Inst., Menlo Park, California, 110p.
- 5) Kellog, W.W., R.D. Cadle, E.R. Allen, A.L. Lazrus and E.A. Martell (1972) : The sulfur cycle. *Science*, **175**, 587-596.
- 6) Friend, J.P. (1973) : The global sulfur cycle. *In: Chemistry of the Lower Atmosphere*, Rasool, S. I. (ed.): New York, Plenum Press, 177-201.
- 7) Granat, L., H. Rodhe and R.O. Hallberg (1976) : The global sulfur cycle. SCOPE Report 7, *Ecol. Bull.*, No.22, 89-134.
- 8) 竹内 均・長谷川洋作(1974) : 地球生態学, ダイアモンド社, 東京.
- 9) SCOPE Workshop at Puschino, Moscow Rogion, USSR. (文献番号11より引用)
- 10) 山縣 登(1973) : 環境の地球化学, 大日本図書, 東京, 180p.
- 11) 中井信之・辻 康(1984) : イオウの生物地球化学的循環と人工汚染の推推. 文部省「環境科学」B-220-S808, 13-36.
- 12) 八耳俊文・辻 康・中井信之(1981) : 潮間帯から発生する硫化水素量. *地球化学*, **15**, 45-52.
- 13) Barber, S.A. (1984) : Soil nutrient bioavailability. John Wiley & Sons, New York, 398p.
- 14) Thompson, C.R. and G. Katz (1978) : Effects of continuous H<sub>2</sub>S fumigation on crop and forest plants. *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 550-553.
- 15) Roberts, B.R. (1974) : Foliar sorption of atmospheric sulfur dioxide by woody plants. *Environ. Pollut.*, **7**, 133-140.
- 16) Grant, L. (1983) : Measurements of surface resistance during dry deposition of SO<sub>2</sub> to wet and dry coniferous forest. *In: Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems*. Urlich and Pankrath (ed.), D. Redidel Publ. Co. Dordrecht, Holland, 83-89.
- 17) Winner, W.E. and H.A. Mooney (1980) : Ecology of SO<sub>2</sub> resistance: A. Effects of fumigations on

- gas exchange of deciduous and evergreen shrubs. *Oecol.*, **44**, 290-295.
- 18) 大政謙次・安保文彰(1978) : 植物による大気汚染物質の取着に関する研究(1),  $\text{SO}_2$ の局所取着と可視障害発現との関係, *農業気象*, **34**, 51-58.
  - 19) 大喜多敏一(1983) : 汚染物質の乾性, 湿性沈着, 第24回大気汚染学会講演要旨集, 121-127.
  - 20) 清水英幸・戸塚 績(1979) : ヒマワリ個体群による $\text{SO}_2$ 吸収量の推定, 国立公害研究所研究報告, 第10号, 367-385.
  - 21) Payrisaat, M. and S. Beilke (1975) : Laboratory measurements of the uptake of sulphur dioxide by different European soils. *Atmos. Environ.*, **9**, 211-217.
  - 22) Hill, A.C. (1971) : Vegetation : A sink for atmospheric pollutants. *J. Air Pollut. Contr. Assoc.*, **21**, 341-346.
  - 23) 大政謙次(1979) : 植物群落の汚染ガス取着機能 —現象の解析とそのモデル化—. 国立公害研究所研究報告, 第10号, 367-385.
  - 24) Golley, F.B. (1972) : Ecosystem structure and function. Wiens J.A.(ed.), Oregon State Univ. Press, 69-90.
  - 25) 小山忠四郎(1980) : 生物地球化学. 東海大学出版会, 東京.
  - 26) 戸塚 績(1973) : 同化箱法による群落光合成の測定について. 文部省特定研究「生物圏の動態」研究報告 : 植物生産過程の生理生態学的研究, JIBP/pp-photosynthesis Level III 研究班, 126-131.
  - 27) Stewart, E.A. (ed.) (1974) : Chemical analysis of ecological materials. p.222, Blackwell Sci. Publ., Oxford, 565p.
  - 28) Whittaker, R.H. and H. Lieth (1975) : Primary Productivity of the Biosphere Springer, 305-328.



7

## 大気環境中の有機金属化合物 Organo-metallic Compounds in the Atmosphere

向井人史<sup>1</sup>

Hitoshi MUKAI<sup>1</sup>

### 要 旨

大気環境に影響を与えている重要な有機金属化合物について、地球規模的観点からその形態、発生源、大気中濃度及び反応等について、文献のレビューを行った。Se, As, Hg, Pb, Sn等の元素は、生物的メチル化の過程が存在し、それぞれ揮発性のメチル化合物の形で大気に放出されている可能性があった。特にSe, Asに関しては、自然起源のメチル化合物が大気中に検出されており、その寄与はかなりあると推察された。Pb, Hgに関しては、まだそれらの実大気への寄与がどの程度あるかは評価されていない。ただし、メチル水銀化合物は、大気中や雨水において微量ながら検出されてきており、今後その発生源について評価を行っていく必要がある。有機鉛は有鉛ガソリン使用の国において大気中濃度が高く、人為的な影響の方が大きいと考えられた。

### Abstract

Organo-metallic compounds in air were reviewed concerning their formations, sources, concentrations in the air and reactions, from the viewpoint of the contribution to the background atmospheric environment. The processes of biomethylation of Se, As, Hg, Pb and Sn had been known and volatile methyl compounds may contribute to the increase of the concentration of these element in the atmosphere. Particularly, methyl compounds of Se and As by the biomethylation in environment were detected and its contribution to the air was considered to be important. While, concerning Hg and Pb, their contributions have not been evaluated. But methylmercury compounds are detected in the air and rain water sample, their sources are necessary to be studied. As alkyllead compounds have high concentrations in the air of the country where leaded gasoline is used, anthropological effects are considered to be important.

### 1 はじめに

環境中に広く分布している、Hg, Se, As, Pb, Sn, Sbなどの元素は、生物的にメチル化されることが知られている。これらのメチル化された有機金属のあるものは、揮発性を持っている

1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2

Chemistry and Physics Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

ために、各種の媒質から大気へと放出が起こっている。SeやAsは、その典型的元素であり、Seは植物などにより、Asは微生物などによって、 $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$ や $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$ などの形で大気へ放出されていることが報告されている。これらの物質の多くは大気中で低濃度であるため、その挙動はまだ不明なところを多く残しているが、バックグラウンドと考えられる地域の粉じんにおいても、SeやPbが地殻成分に対して高い濃縮係数を持つのは、こういったものが起源になっているのではないかと推測がなされている。このように、自然界全域で起こるであろうこういったメチル化の反応は、かなり広域的に大気環境に対し、影響を及ぼしていると考えられる。

一方、有鉛ガソリン中に含まれる、有機鉛などのように、人為起源の有機金属化合物が大気環境を広く汚染する場合もある。有機鉛はガソリンエンジンのアンチノッキング剤として添加されており、日本の有鉛ガソリン中には、四エチル鉛換算で0.3m//l以下の含有率で含まれている。室住ら<sup>1)</sup>は、グリーンランドの氷の鉛濃度が表層に向けて増大することを観測し(図1)、鉛の汚染が地球的規模で起こったことを示した。このほか重要と考えられる人為起源の有機金属に、農薬や殺菌剤として用いられている有機ヒ素、有機スズ化合物などがある。これらの中には比較的揮発性のあるものもあるが、そのまま飛散して大気中へ運ばれるものもある。また、微生物などによってさらに形を変えて大気へ放出されることも考えられる。いずれにせよ、こういった物質

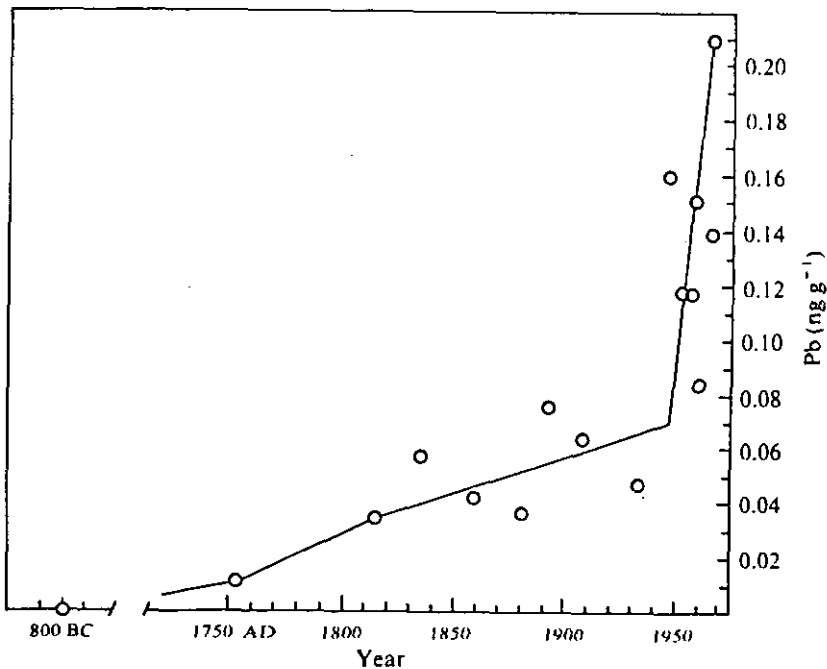


図1 Camp Centuryの降雪中の800BC以後の鉛汚染の増加<sup>1)</sup>

はかなり多量に使用されたりすると、自然界のサイクル中に何らかの影響を与え得るものと考えられる。

ここでは、以上のような意味から重要と考えられる有機金属を、その形態、発生源、大気中濃度、反応、消滅などの観点から整理を行うものとする。

## 2 各種有機金属

### 2.1 鉛

有機鉛の使用は1923年より始まり、それ以来、自動車の普及とともにその使用量は増大し、広域的に環境を汚染したことは周知のことである<sup>1-3)</sup>。有機鉛の中でも、テトラエチル鉛が当初アンチノッキング剤として使用されたが、現在、メチルとエチル基を持つ5種類の有機鉛が添加されている。それは、テトラメチル鉛(TML)、トリメチルエチル鉛(TMEL)、ジメチルジエチル鉛(DMDEL)、メチルトリエチル鉛(MTEL)、テトラエチル鉛(TEL)の5種類である。この混合率は、ガソリンメーカーによって、かなり異なっている<sup>4)</sup>。多くの場合、テトラエチル鉛が主か、テトラメチル鉛が主なものに分けられるが、ドイツの場合は1:1に混合されているといわれている。筆者が分析した、日本の有鉛ガソリンには、メチルとエチルの混合されている場合(図2)など様々である。こういった混合率は大気中への鉛の寄与にも大きく関係する。Rohbockら<sup>5)</sup>は、ドイツのガソリン中のTEL、とTMLが1:1であるのに、大気中のその比率がTMLに大きく傾いていることを報告しており、その理由がTELとTMLの物理化学的性質の

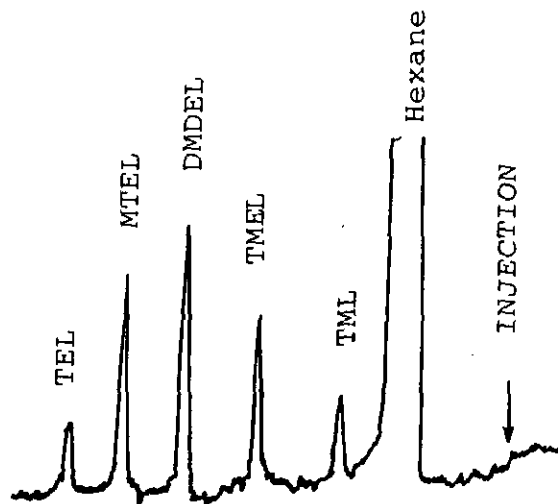


図2 原子吸光を検出器とした有鉛ガソリンのガスクロマトグラム  
有鉛ガソリンをヘキサンで希釈し濃度1000ppmとした。(カラム3%OV-1,  
UNIPOINT-HP 80/100, 温度は40℃(1分間)から20℃/minで120℃まで昇  
温, 原子吸光の測光波長, 238.3nm.)

差によるものとしている。すなわち、TMLの方がTELよりも熱的にも安定であり、かつ揮発性も高いことに基づいていると考えられる。

De Jongheら<sup>6)</sup>がまとめた、各地での大気中の有機鉛の濃度を見ると、個々の有機鉛が測定されている。信頼できるデータにおいては、全有機鉛の濃度として、平均して、低い所で1.5ng/m<sup>3</sup>、高い所では2 μg/m<sup>3</sup>に達する場合も見られる。粒子態鉛との比は平均で0.6~1.5%となり、量的には、粒子態が一けた程高いものである。日本では既に、レギュラーガソリンが無鉛化され、有鉛ガソリンの使用率も、既に数%以下と考えられるため直接有機鉛が大気を汚染することは少ないと考えられる。

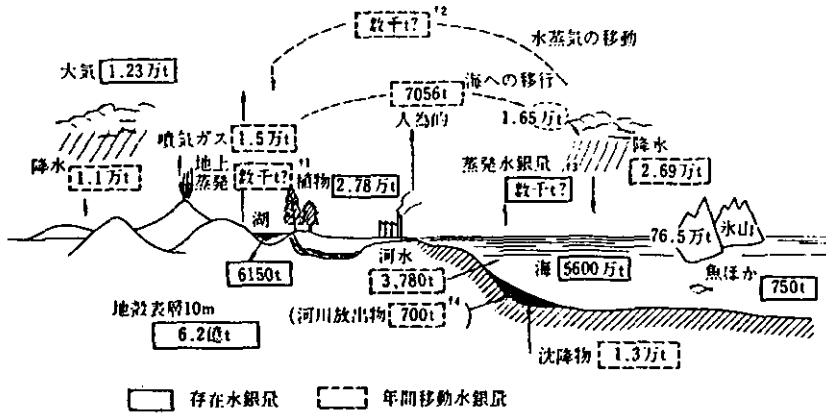
一方、Harrisonら<sup>7)</sup>は、海方向から吹く風には有機鉛が無機鉛に対して高い比率を示して含まれることから、自然界で鉛の有機化があるということを描している。ただ、Harrisonらの測定は、各有機鉛を別個に測定しているわけではないので、例えば、メチル化されたTMLの増加を確認することができないということが残念であると述べている<sup>8)</sup>。また同じくDe Jongheは、中国の北京での測定でその濃度が0.1mg/m<sup>3</sup>以下であったことから、大陸起源の有機鉛の発生はまず考えにくいとしている。Wongら<sup>9)</sup>はMe<sub>3</sub>PbOAcからMe<sub>4</sub>Pbが生成すること、Schmidtら<sup>9)</sup>はPb<sup>2+</sup>から微生物によりMe<sub>4</sub>Pbが生成することを報告しているが、これらの寄与が環境大気にどの程度あるかといった点に関しては、いずれにしても、もう少し研究が必要であろう。

Harrisonら<sup>10)</sup>は、TMLとTELの分解性の実験を行い、光分解、O<sub>3</sub>、OHとの反応、粉じんへの吸着、NO<sub>2</sub>存在下での粉じんと表面反応などを検討した結果、大気中では、OHラジカルによる反応が、Sink Processとして重要であることを見いだした。これらから、仮定の夏の日を想定した場合の、TELとTMLの分解速度は、それぞれ93%h<sup>-1</sup>と29%h<sup>-1</sup>と推定している。これに関係して、今後、分解生成物(Tri体やDi体)の分析を環境大気中で進める必要がある<sup>9)</sup>。

## 2.2 水銀

水銀はその揮発性から、ガス体として大気中に存在し、そのためかなり広く環境全般に分布していると考えられる。そういった意味から、金属水銀自身が有機鉛などのような揮発性有機金属化合物と似た挙動をすることでもできよう。水銀に関する総合的な解説は、藤井ら<sup>11)</sup>、近藤ら<sup>12)</sup>に見ることができる。図3に藤井ら<sup>12)</sup>による水銀の循環の図を示した。これによると、自然の発生源、例えば火山ガスによる水銀の放出量が、人為起源の約2倍ほどあり、Natural Sourceが特に重要な意味を持っていることがわかる。火山国である日本は、土壌中の水銀濃度が若干高く、平均的に0.1ppmであるものが0.2~0.3ppm程度となっている<sup>11)</sup>。

大気中の水銀濃度は日本の都市域で5~100ng/m<sup>3</sup>程度である<sup>12)</sup>。粒子態の水銀は総水銀の10%以下であり、大部分がガス態として存在する。粒子態として存在する水銀の形態はよく調べられてはいないが、ガス態の形態としては、Hg(II)(例えばHgCl<sub>2</sub>)、CH<sub>3</sub>HgX、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg、Hgなどが知られている。Bramanら<sup>13)</sup>はこれらの形態の異なる水銀を、サンプリングの際に分



- 陸地へ落ちた水銀の70%が再蒸発したと仮定する。  
 11 7,900 t となり 5,400 t が海洋へ行く  
 12 陸地への降下不足分 3,100 t を海からもらう。  
 13 海洋の蒸発は計算上 8,100 t となる。  
 14 河川からの土砂堆積物 140 億 t の平均 0.05ppm の水銀量。海の堆積物に移動する河川水に含まれた内訳量である。

図3 地球規模の水銀循環<sup>12)</sup>

別捕集する方法を考案した。Takizawaら<sup>14)</sup>もこの方法を若干改良して、日本での水銀の形態別分析を試みている。Williamら<sup>5)</sup>はBramanらの用いた捕集剤ではうまくいかず、新しい捕集剤を提案している。Bzezinshaら<sup>16)</sup>は、原子吸光を検出器としたガスクロマトグラフィーを用いて、モノメチル体とジメチル体の定量を行った。またBallantineら<sup>17)</sup>はマイクロ波プラズマ発光を検出部としたガスクロマトグラフィーを用いて、モノメチル、ジメチル体の定量を行った。Johnsonら<sup>8)</sup>によると、平均的に粉じん体4%、Hg(II)25%、金属水銀49%、モノメチル体21%、ジメチル体1%の内訳で、モノメチル体が結構高い割合を占めていることを報告している。他の報告でも、汚染の高い場所では、モノメチル体の水銀が1~10ng/m<sup>3</sup>程度存在することを示している。しかしながら、こういった有機態の水銀の発生源はいずれにせよ明確ではない。Johnsonら<sup>16)</sup>は、かなり多くの発生源があり、かつ風による不規則な移流により、大気中濃度は非常に変動すると述べている。Soldanoら<sup>19)</sup>は排水処理工場からの放出される有機、無機水銀が環境大気濃度に大きく影響しているとし、排水処理工場が受け持っている人口量とCH<sub>3</sub>HgClの大気中濃度が直接相関することを報告している。

無機水銀のメチル化に関する研究例は数多くあるが、それらが環境大気にどの程度寄与しているかは、明確ではない。微生物によるメチル化は、安定なHgSの形ではおこりにくく、また、無機化の機構も存在するので、底質、土壌、水などからの有機水銀の発生は、かなり複雑な要因がからんでいると考えられ、実大気への平均的な放出量を求めるのは非常に困難である。Iverbeldtら<sup>20)</sup>は、CH<sub>3</sub>HgClの水と空気との分配係数  $H = [CH_3HgCl(g)] / [CH_3HgCl(aq)]$  をイオ

ン強度  $2 \times 10^{-4} \sim 1 \text{ M}$ での溶液で  $0.94 \sim 2.10 \times 10^{-5}$ と求めた。Fujitaら<sup>21)</sup>やChibaら<sup>22)</sup>が測定した海水中の $\text{CH}_3\text{HgCl}$ の濃度は  $0.1 \sim 2 \text{ ng/l}$ であるので、これに対応する空気中の $\text{CH}_3\text{HgCl}$ の濃度は  $1 \sim 40 \text{ pg/m}^3$ 程度になる。

Wood<sup>23)</sup>によると、メチル水銀は大気中で紫外線により分解されるとしている。また滝沢ら<sup>24)</sup>は、無機水銀と適当な有機物(メタン、アセトニトリル、酢酸、アセトアルデヒド)が共存する場合、紫外線や太陽光によって、メチル水銀やエチル水銀が生じることを報告している。実験系内でのメチル水銀の生成率は、太陽光線で行った場合、有機物に対して $10^{-5}\%$ のオーダーであったが、この値を実際の大気に応用するためには、もう少し実験が必要であると考えられる。

そのほか、一般的な水銀の挙動として、中川ら<sup>25)</sup>は、水銀を除去した土壌を屋外に一夜放置すると、約  $5 \sim 7 \text{ ng/g}$ の水銀が吸着するが、炎天下にさらすと、水銀は検出限界以下になったと報告している。これは、土壌などが気温などの影響で、大気中の水銀を吸脱着していることを示すものであろう。一般的にも気温が大気中濃度が依存していることは報告されている<sup>25,26)</sup>。また、雨によって多くの水銀が大気から洗い流されることが報告されており<sup>26)</sup>、小林ら<sup>27)</sup>によると雨水中の総水銀は  $9 \sim 62 \text{ ng/l}$ 、うち有機水銀は  $0.2 \sim 1.5 \text{ ng/l}$ で全体の $0.5 \sim 6.2\%$ を占めていたと報告されている。Oikawaら<sup>28)</sup>は、呼吸による水銀の体内吸収率は、 $1 \sim 3 \mu\text{g/m}^3$ で平均 $82.5\%$ であったとしているので、肺に吸入した場合は、水銀のそのほとんどが体内に捕獲されることがわかる。

### 2.3 セレン

Lewisら<sup>29)</sup>はセレンを蓄積するマメ科の *Astragalus racemosus* と蓄積しない *alfalfa* の二つの植物を用いて、 $\text{Se}^{75}$ をトレーサーにして、揮発性のSeを放出するかどうかを調べた。その結果、両者から、揮発性のSeの放出を認めた。そして、それは主に根の部分ではなく、葉から放出されており、光や温度に影響されたと報告している。Evansら<sup>30)</sup>は、同じ種の植物を用いて、放出される揮発性のSeと、オープンによって焼いた場合にでてくる揮発性のSeの同定を行い、4種のセレン化合物のうちの一つがジメチルジセレンであると報告した。ジメチルセレンは検出されなかった。Chauら<sup>31)</sup>は、湖の底泥に、セレン酸ナトリウム、亜セレン酸ナトリウムを加えて1週間放置した場合、12の底泥から、ジメチルセレンが発生することを報告している。あるものからは、ジメチルジセレンともう一種のセレン化合物が放出された。放出量は温度に依存し、 $4^\circ\text{C}$ では非常に少ない量しか放出されなかった。

Jiangら<sup>32,33)</sup>は、原子吸光を検出器としたガスクロマトグラフィーを用いて、環境大気中の揮発性セレン化合物の測定を行い、大学内にある湖の周辺で  $0.47 \sim 0.84 (\text{CH}_3)_2\text{Se}$ 、 $0.35 \sim 0.62 (\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$ 、 $0 \sim 0.43 (\text{ng/m}^3)$   $(\text{CH}_3)_2\text{SeO}_2$ の分析値を得ている。 $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ と $(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$ との比は  $1.42 \pm 0.1$ で、かなり一定していた。湖から150m離れると、その濃度が検出限界以下になることから、この湖が発生源であるとしている。石炭燃焼炉や、汚泥の消化槽付近では、

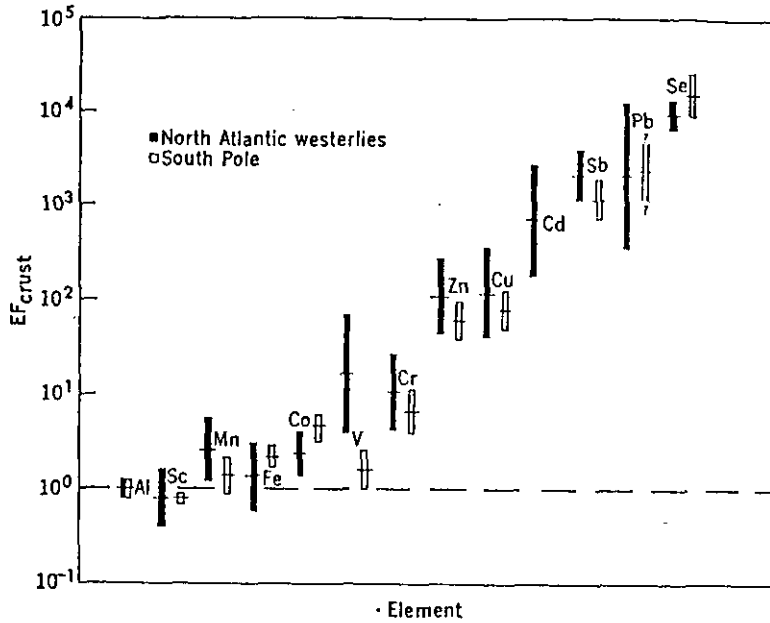


図4 北大西洋及び南極における大気中微量金属中のEF<sub>crust</sub><sup>36)</sup>

かなり高い濃度の(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Seと(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SeO<sub>2</sub>が検出されている。これは、Reamerら<sup>34)</sup>の結果と一致している。海岸では、検出限界以下の濃度であり、海よりも陸水の方が、有機セレンの放出に寄与しているのではないかと報告した。

セレンや鉛等は、バックグラウンドと考えられる地域でも、粉じん中かなりの高濃度で含まれている<sup>35,36)</sup>。図4は、Duceら<sup>36)</sup>によって観測された、極地域で粉じんの濃縮係数(EF)(地殻に対するもの)である。このように、Seなどが、高い濃縮係数を持つ理由の一つに、こういったメチル化によるセレンの大気への放出があるとDuceらは述べているが、このことに対する明確な実証はまだなされていない。

## 2.4 ヒ素

ヒ素が生物的にメチル化されることが、はっきりして来たのは、19世紀の始め、イタリアの科学者、Gasioが、壁紙のヒ素顔料に発生した細菌から揮発性のヒ素がでていくことを発見してからだと言われている<sup>37)</sup>。このため当時、数人の人が寝ている間に死亡するという事件が起こったということである。Challenger<sup>38)</sup>は、このガスがトリメチルアルシン((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>As)であることを突き止め、細菌により無機ヒ素のメチル化が起こることを報告した。その後、多くの報告がなされたが、Cox<sup>39)</sup>は、汚泥中の細菌を用いてトリメチルアルシンが、AsO<sub>2</sub><sup>-</sup>、AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、(CH<sub>3</sub>)AsO(OH)<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>AsO(OH)、などから生じることを、Mcbride<sup>40)</sup>は、Methanobacteriumを用いて、ジメチルアルシンが生じることを報告した。Andreae<sup>41)</sup>は海洋の藻類が、無機ヒ素をメチル

化して、主にジメチルアルシン酸を作ること、Lakso<sup>42)</sup>は、犬や牛に、無機ヒ素を与えると、尿中にメチル化されたヒ素が多量に検出され、それが、おそらくは、ヒ素の無毒化の機構であろうと報告した。詳しいレビューは、Cox<sup>43)</sup>、Lemmo<sup>37)</sup>などに見られる。

環境試料の分析例は、特に水関係に多く見られる。Braman<sup>44)</sup>は、河川水、池水、湖水、海水、尿中のヒ素の形態分析を行った。多くの場合、ジメチルアルシン酸が全ヒ素のうちのかなりの比率で含まれていた。分析法としてBramanら<sup>45)</sup>は環元気化法と発光分光を組み合わせた方法を提出した。これをもとにした分析は、Andreae<sup>46)</sup>、Howard<sup>47)</sup>によってなされている。Andreae<sup>48)</sup>は海洋で深さ方向の分布を測定し、メチル化されたヒ素の濃度は、光合成活性の強さと良い相関を示したと報告した。

大気中の分析例は意外に少なく、Johnson<sup>49)</sup>は、粉じん態とガス態のジメチル体とトリメチル体のヒ素を検出し、約半分は粉じんとして、また他の半分はガスとして存在すると報告した。濃度としては、室外では0.1~0.9ng/m<sup>3</sup>程度で、ジメチル、トリメチルの量の比などの規則性は見いだされていない。室内では、温室で20ng/m<sup>3</sup>を超えるトリメチル体が観測されている。田中ら<sup>50)</sup>は、日本での粉じん中、ガス中のヒ素の形態分析を行い、ガス状の有機ヒ素は検出されず、粉じん中にジメチル体が検出されたと報告した。ジメチル体のヒ素の粒径は、そのピークが0.54 μm付近にあり、その濃度が夏期に高いことを指摘した。向井<sup>51)</sup>は、同様の分析を行い、粉じん中に、ジメチル、トリメチル体のヒ素が存在すること、夏期にその濃度が極端に増加する季節変動を示すこと、7~8月に、農薬起源と考えられる、モノメチル体が検出されるなどを報告した。

Parris<sup>52)</sup>は、トリメチルアルシンの酸素による酸化速度を求め、反応速度定数として10<sup>-6</sup>M<sup>-1</sup>S<sup>-1</sup>のオーダーであろうとしている。反応生成物は、トリメチルアルシンオキサイドとジメチルアルシン酸であった。

Braman<sup>53)</sup>は、実験区の土に無機、モノメチル、ジメチル体のヒ素を散布し、発生してくるガスの分析をした。量的には、モノメチル体、ジメチル体を散布した方が有機ヒ素の発生は多く、トリメチル体やジメチル体が検出された。Sandberg<sup>54)</sup>やWoolson<sup>55)</sup>は、こういったヒ素の環境中での循環について報告し、Woolsonは、土や水圏からのヒ素の有機化による揮発速度は、平均的に0.03%・d<sup>-1</sup>程度と述べた。Sandbergは、農薬として、田畑にまいたヒ素化合物の内、年間に揮発態として失われるのは少なくとも、17~35%あるだろうとしている。

以上、ヒ素に関しては、多くの報告例があり、環境中の挙動がかなり明確にされてきたと言える。そして、やはり、生物活動によるメチル化が、その環境中での移動過程に大きく関与していることがわかる。

## 2.5 その他の有機金属

その他の金属として、重要と考えられるものに、スズやアンチモンなどが挙げられる。有機ス



ズは、近年、船底などに塗布する殺菌剤としてのTBTO(Bis(tri-*n*-butyltin)oxide)が、湾内を汚染するとして問題にもなっている。Jeltes<sup>56)</sup>、Chernolcurava<sup>57)</sup>、Dergach<sup>58)</sup>、Zimmerli<sup>59)</sup>などが、大気中のTBTOの分析法の報告をしているが、いずれも、室内に汚染のある場合での測定法であり、感度の点で、環境大気を分析するところまでには至らない。Braman<sup>60)</sup>は、環境大気の分析を試みたが、根跡量のテトラメチルスズが検出されただけであったと報告している。しかし、Braman<sup>61)</sup>は雨水中に、モノメチル、ジメチル、トリメチル体のスズを0~22ng/lの量で検出しており、スズが環境中でメチル化されていることを示唆する結果を報告した。Jacksonら<sup>62)</sup>は、Chesapeake湾内から単離したPseudomonas 244が、スズ(IV)をメチル化し、(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Snを生成することを報告した。

### 3 まとめ

メチル化された金属は、その揮発性から、広く環境中に拡散すること、その毒性が無機態の金属と異なることなど、いろいろの点で環境にインパクトを与えている。ここでは、重要と考えられる金属について、主な文献から、特に大気に関するその金属の挙動の概略をまとめた。今後、これ以外の有機金属(ニッケルカルボニル、メチルアンチモン化合物など)に対する調査も必要になってくると考えられる。

### 引用文献

- 1) Murozumi, M., T. J. Chow and C. Patterson (1969) : Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 1247-1294.
- 2) Cragin, J.H., M.M.Herron and C.C. Langway (1975) : The chemistry of 700years of precipitation at Dye 3, Greenland, Reserved Report 34/Cold Region-Reserch and Engineering Laboratory, Hannover, N, H, U.S.A. (Rohbock E. *et al.* (1980) : Measurments of gaseous lead alkyls in polluted atmospheres. *Atmos. Environ.*, **14**, 89-98.から引用)
- 3) Gravenhorst, G. and J. Muller (1977) : On the composition of north of north atlantic aerosol samples, Proc. 9th Int. Conf. Atmos. Aerosols, Condensation and Ice Nuclei, Galway, Pergamon Press, Oxford. (Rohbock E. *et al.* (1980) : Measurments of gaseous lead alkyls in polluted atmospheres, *Atmos. Environ.*, **14**, 89-98から引用)
- 4) De Jonghe, W., D. Charaborti and F. Adams (1980) : Graphite-furnace atomic absorption spectrometry as a metal-specific detection system for tetra-alkyllead compounds separated by gas-liquid chromatography. *Anal. Chim. Acta*, **115**, 89-101.
- 5) Rohbock, E., H-W. Georgii and J. Muller (1980) : Measurments of gaseous lead alkyls in polluted atmospheres. *Atmos. Environ.*, **14**, 89-98.
- 6) De Jonghe, W. R. A. and F. C. Adams (1982) : Measeuments of organic lead in air -a review. *Talanta*, **29**, 1057-1067.
- 7) Harrison, R. M. and D. P. H. Laxen (1978) : Natural source of tetraalkyllead in air. *Nature*, **206**, 738-740.

- 8) Wong, P. T. S., Y. K. Chau and P. L. Luxon (1975): Nature, **253**, 263-264. (文献7)から引用
- 9) Schmidt, U. and F. Huber (1976): Methylation of organolead and lead(II) compounds to (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pb by microorganisms. Nature, **259**, 157-158.
- 10) Harrison, R. M. and D. P. H. Laxen (1978): Sink processes for tetraalkyllead compounds in the atmosphere. Environ. Sci. Technol., **12**, 1384-1392.
- 11) 藤井正美・喜田村正次・近藤雅臣(1973): 水銀の分布と大気中の水銀について。環境保健レポート No.26, 5-47.
- 12) 喜田村正次・近藤雅臣・滝沢行雄・藤井正美(1976): 水銀。講談社, 東京。
- 13) Braman, R. S. and D. L. Johnson (1974): Selective absorption tubes and emission technique for determination of ambient forms of mercury in air. Environ. Sci. Technol., **8**, 996-1003.
- 14) Takizawa, Y., K. Minagawa and M. Fujii (1981): A practical and simple method in fractional determination of ambient forms of mercury in air. Chemosphere, **10**, 801-809.
- 15) Schroeder, W. H. and R. Jackson (1984): An instrumental analytical technique for vapour-phase mercury species in air. Chemosphere, **13**, 1041-1051.
- 16) Bzezinska, A., V. J. Loon, D. Williams, K. Oguma, K. Fuwa and H. Haraguchi (1983): A study of determination of dimethylmercury and methylmercury chloride in air. Spectrochim. Acta Part B, **38**, 1339-1346.
- 17) Ballantine Jr, D. S. and W. H. Zoller (1984): Collection and determination of volatile organic mercury compounds in the atmosphere by gas chromatography with microwave plasma detection. Anal. Chem., **56**, 1288-1293.
- 18) Johnson, D. L. and R. S. Braman (1974): Distribution of atmospheric mercury species near ground. Environ. Sci. Technol., **8**, 1003-1009.
- 19) Soldano, B. A. D. Bien and P. Kwan (1975): Air-borne organo-mercury and elemental mercury emission with emphasis on central sewage facilities. Atmos. Environ., **9**, 941-944.
- 20) Iverfeldt, A. and O. Lindquist (1982): Distribution equilibrium of methyl mercury chloride between water and air. Atmos. Environ., **16**, 2917-2925.
- 21) Fujita, M. and K. Iwashima (1981): Estimation of organic and total mercury in seawater around the Japanese archipelago. Environ. Sci. Technol., **15**, 929-933.
- 22) Chiba, K., K. Yoshida, K. Tanabe, H. Haraguchi and K. Fuwa (1983): Determination of alkylmercury in seawater at the nanogram per liter level by gas chromatography/atmospheric pressure helium microwave induced plasma emission spectrometry. Anal. Chem., **55**, 450-453.
- 23) Wood, J. M. (1974): Biological cycles for toxic elements in the environment. Science, **183**, 1049-1052.
- 24) 滝沢行雄・皆川興栄・藤井正美・山下俊夫(1977): 人間環境における水銀の挙動に関する研究(第4報)気相中における水銀の光化学メチル化反応—殺菌ランプ及び太陽光照射による水銀蒸気とアルキル基供与体からメチル水銀の生成—。日本公衆衛生雑誌, **24**, 267-273.
- 25) 中川良三・立本英機(1982): 都市大気中の水銀の挙動。日本化学会誌, **4**, 677-680.
- 26) Airey, D. (1982): Contribution from coal and industrial materials to mercury in air, rainwater and snow. Sci. Total Environ., **25**, 19-40.
- 27) 小林樹樹・渡辺 弘(1984): 雨水中のpptレベルの有機水銀の定量。大気汚染学会誌, **19**, 209-213.
- 28) Oikawa, K., H. Saito, I. Kifune, T. Ohshima, M. Fujii and Y. Takizawa (1982): Respiratory tract retention of inhaled air pollutants. Report I: Mercury absorption by inhaling through the nose and expiring through the mouth at the various concentrations. Chemosphere, **11**, 943-951.
- 29) Lewis, B. G., C. M. Johnson and C. C. Delwiche (1966): Release of volatile selenium compounds by plants. Collection procedures and preliminary observations. J. Agr. Food Chem., **14**, 638-640.

- 30) Evans, C. S., C. J. Asher and C. M. Johnson (1968) : Isolation of dimethyl diselenide and other volatile selenium compounds from *Astragalus Racemosus* (Pursh.), *Aust. J. Biol. Sci.*, **21**, 13-20.
- 31) Chau, Y. K., P. T. S. Wong, B. A. Sibverberg, P. L. Luxon and G. A. Bengert (1976) : Methylation of selenium in aquatic environment. *Science*, **192**, 1130-1131.
- 32) Jiang, S., W. De Jonghe and F. Adams (1982) : Determination of alkylselenide compounds in air by gas chromatography-atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **136**, 183-190.
- 33) Jiang, S., H. Robberecht and F. Adams (1983) : Identification and determination of alkylselenide compounds in environmental air. *Atmos. Environ.*, **17**, 111-114.
- 34) Reamer D. C. and W. H. Zoller (1980) : Selenium biomethylation products from soil and Sewage Sludge. *Science*, **208**, 500-502.
- 35) Zoller W. H., E. S. Gladney and R. A. Duce (1974) : Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the south pole. *Science*, **183**, 198-200.
- 36) Duce, R. A. (1975) : Atmospheric trace metals at northern and southern hemisphere sites: Pollution or natural?. *Science*, **187**, 59-61.
- 37) Lemmo, N. V., S. D. Faust, T. Belton and R. Tucker (1983) : Assessment of the chemical and biological significance of arsenical compounds in a heavily contaminated watershed. part I. The fate and speciation of arsenical compounds in aquatic environments-a literature review. *J. Environ. Sci. Health*, **A18**, 334-387.
- 38) Challenger, F. and C. Higginbottom(1935) : *Biochem. J.*, **29**, 1757 (文献37)から引用)
- 39) Cox, D. P. and M. Alexander (1973) : Production of trimethyl-arsenic gas from various arsenic compounds by three sewage fungi. *Bull. Environ. Contam. Tox.*, **9**, 84-88.
- 40) McBride, B. C. and R. S. Wolfe (1971) : Biosynthesis of dimethylarsine by *Methanobacterium*. *Biochem.*, **10**, 4312-4317.
- 41) Andreae, M. O. and D. Klumpp (1979) : Biosynthesis and release of organioarsenic compounds by marine algae. *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 738-741.
- 42) Lakso, J. U. and S. A. Peoples (1975) : Methylation of inorganic arsenic by mammals. *J. Agric. Food Chem.*, **23**, 674-676.
- 43) Cox, D. P. (1975) : Microbiological methylatdon of arsenic. *ACS Symposium Series*, **7**, 81-96.
- 44) Braman, R. S. and C. C. Foreback (1973) : Methylated forms of arsenic in the environment. *Science*, **182**, 1247-1249.
- 45) Braman, R. S., D. L. Johnson, C.C. Foreback, J. M. Ammons and J. L. Bricker (1977) : Separation and determination of nanogram amounts of inorganic arsenic and methylarsenic compounds. *Anal. Chem.*, **49**, 621-625.
- 46) Andreae, M. O. (1977) : Determination of arsenic species in natural waters. *Anal. Chem.*, **49**, 820-825.
- 47) Howard, A. G. and M. H. Arbab-Zavar (1981) : Determination of "Inorganic" arsenic(III) and arsenic(V), "Methylarsenic" and "Dimethylarsenic" species by selective hydride evolution atomic-absorption spectroscopy. *Analyst*, **106**, 213-220.
- 48) Andreae, M. O. (1979) : Arsenic speciation in seawater and interstitial waters: The influence of biological-chemical interactions on the chemistry of a trace element. *Limnol. Oceanogr.*, **24**, 440-452.
- 49) Johnson, D. L. and R. S. Braman (1975) : Alkyl and inorganic-arsenic in air samples. *Chemosphere*, **4**, 333-338.
- 50) 田中 茂・金子正秀・橋本芳一(1984) : 大気中のヒ素化合物の存在状態とその挙動. *日本化学会誌*, **4**, 637-642.

- 51) 向井人史・安部喜也(1985) : 大気粉じん中のアルキルヒ素化合物について, 1985年度日本地球化学会年会講演要旨集, 186.
- 52) Parris, G. E. and F. E. Brinckman (1976) : Reaction which relate to environmental mobility of arsenic and antimony. Oxidation of trimethylarsine and trimethylstibine. *Environ. Sci. Technol.*, **10**, 1128-1134.
- 53) Braman, R. S. (1975) : Arsenic in the environment. *ACS Symposium Series*, **7**, 108-123.
- 54) Sandberg, G. R. and I. K. Allen (1975) : A proposed arsenic cycle in an agronomic ecosystem. *ACS Symposium Series*, **7**, 124-147.
- 55) Woolson, E. A. (1977) : Fate of arsenicals in different environmental substrates. *Environ. Health Perspect.*, **19**, 73-81.
- 56) Jeltet, R. (1969) : Determination of bis (tributyltin) oxide in air by atomic absorption spectroscopy or pyrolysis gas chromatography. *Ann. Occup. Hyg.*, **12**, 203-207.
- 57) Chernokur va, Z. G., K. P. Zobotim and U. F. Pomytkina (1979) : Determinatdon of vapors of organotin compounds in air. *Fiz-Khim. Metody Analiza (Gorkill)*. No.4. 71-72.
- 58) Dergach, E. A. (1981) : Gas-chromatographic determination of bis(tributyltin)oxide in air. *Lakokras, Mater. Ikh. Primen.* No.3. 41.
- 59) Zimmerli, B. and H. Zimmermann (1980) : GLC-determination of traces of n-butyltin compounds (tetra-, tri-, di-) in the air. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **304**, 23-27.
- 60) Braman, R. S. (1983) : Chemical speciation, *In: Chemical Analysis. A series of monographs on analytical chemistry and its applications* 64, Analytical aspects of environmental chemistry. Natusch, D. F. S. and P. K. Hopke (eds.), *John Willey & Sons, Inc., New York*, 1-59.
- 61) Braman, R. S. and M. A. Tompkins (1979) : Separation and dtermination of nanogram amounts of inorganic tin and methyltin compounds in the environment. *Anal. Chem.*, **51**, 12-19.
- 62) Jackson, J-A. A., W. R. Blair, F. E. Brinckman and W. P. Iverson (1982) : Gas-chromatographic speciation of methylstannanes in the Chesapeake bay using purge and trap sampling with a tin-selective detector. *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 110-119.

B. エアロゾル  
Aerosols

1

## 大気中の無機エアロゾル( $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ ) Inorganic Composition( $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ ) of Atmospheric Aerosol

村野健太郎<sup>1</sup>

Kentaro MURANO<sup>1</sup>

### 要 旨

大気中の無機エアロゾル、特に粒子状硫酸塩、粒子状硝酸塩とその前駆物質であるガス状硝酸の生成過程、測定方法、測定例、除去過程について述べた。拡散除去管を使用する方法は、粒子状硝酸塩とガス状硝酸の分別定量には有効である。二次生成粒子としては、均一反応や不均一反応によるものがあるが、両者の寄与は正確には求められてはいない。上述の化合物の地上での測定例は多いが、高層大気中での測定例は少なく、検出下限が低い方法の開発が必要である。除去過程としては、湿性沈着と乾性沈着があるが、後者の見積もりはほとんどなされていない。生態影響という観点からは、総降下量のデータの蓄積が必要である。

### Abstract

The generating process, measuring techniques, measured profiles and removal process of the atmospheric inorganic aerosol, especially particulate sulfate, particulate nitrate and gaseous nitric acid which is the precursor of particulate nitrate are presented. It is valuable to use the diffusion denuder method to separately determine the particulate nitrate and gaseous nitric acid. The secondary particles are generated by homogeneous and heterogeneous reaction, and the contribution of the two reactions are uncertain. The measurements of the above mentioned compounds on the ground are abundant, however, those of in the higher altitude is scarce. so it is necessary to develop a measuring technique which has low detection limit. There are two processes, for example wet and dry as for the removal processes, the estimate of the latter process had not been conducted. In the view of ecological effect stand point, it is necessary to build up total deposition data.

### 1 はじめに

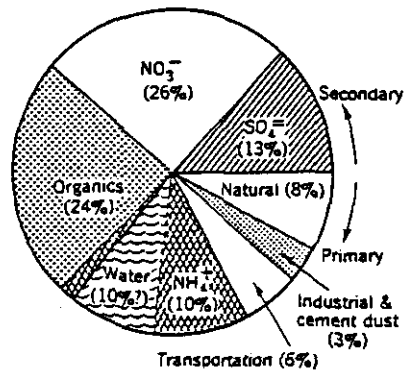
大気中に放出された $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$ は光化学反応や不均一反応により、酸化物に変換される。 $\text{NO}_x$ は硝酸ガス( $\text{HNO}_3$ )、粒子状硝酸塩( $\text{NO}_3^-(p)$ )となり、 $\text{SO}_2$ は硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、粒子状硫酸塩

1. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2

Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

( $\text{SO}_4^{2-}(\text{p})$ )となり、大気中に滞留し、沈着により除かれる。

光化学スモッグ発生時に、アメリカのPomonaにおいて、エアロゾルを捕集し分析した結果を図1に示した<sup>1)</sup>。Pasadenaにおけるオキシダント濃度の低いときと比較すると有機物が24%と多量にあるのを除けば $\text{NO}_3^-(\text{p})$  (26%)、 $\text{SO}_4^{2-}(\text{p})$  (13%)が多量に存在する化学成分である。これらの物質とその前駆物質は中和されていない状態では酸性であり、沈着による生態系への影響は大きいので、これらの成分の濃度測定は重要である。



Pomona 10/24/72; Sampled from 1200-1400 PST; Moderate oxidant, total mass concentration,  $178 \mu\text{g}/\text{m}^3$

図1 Pomona(ロスアンゼルス)で捕集したエアロゾルの化学組成<sup>1)</sup>

地球規模的にも $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ は広く存在するので、その生成過程、分布、除去過程を把握する必要がある。特にその測定法には種々の問題点があるので、特にその検討が必要である。以下これらの項目について項を追って記載する。

ガス状の窒素化合物(主に $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ )の変換過程は複雑であり、ガスとして種々の化合物が生成するが、これらのガス状物質は光化学反応における反応物質となっている。その中には、 $\text{HNO}_2$ 、 $\text{HO}_2\text{NO}_2$ 、PAN(パーオキシシアシルナイトレート)、 $\text{N}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NO}_3$ ラジカル等が存在しているが、これらの測定はPANを除いては難しく研究例も少ないことより、 $\text{HNO}_3$ 、( $\text{NO}_3^-(\text{p})$ )の研究に内容を絞った。

## 2 生成過程

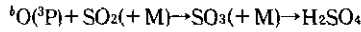
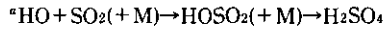
地球規模でのエアロゾル発生量が見積もられている<sup>2)</sup>。硫黄化合物、窒素化合物とも自然発生が $335, 60 \times 10^6 \text{ ty}^{-1}$ と人為的発生 $200, 35 \times 10^6 \text{ ty}^{-1}$ より多いが、後者は前者の50%は越えている。硫黄化合物は、ディーゼルエンジン等からの発生もあるが、二次粒子として、光化学反応に

よりSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(p)が生成する。光化学反応のシミュレーションによると均一反応において、SO<sub>2</sub>の酸化を促進するものとしては、OHラジカルの寄与が最も大きくて、次にCriegee中間体によるものである。O(<sup>3</sup>P)の寄与は表1にも示したように小さい<sup>3)</sup>。

また、SO<sub>2</sub>は溶液内反応により酸化されるが、酸化剤として、O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, 過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 金属

表1 SO<sub>2</sub>の酸化に及ぼす反応機構の寄与率の計算<sup>3)</sup>

Case	Relative humidity (%)	Percentage of total rate by reaction shown			Total rate (%/h)
		a	b	c	
A	10	53.7	0.4	45.9	1.94
A	50	81.6	0.7	17.8	1.47
A	100	91.1	0.4	8.4	1.62
B	50	79.1	0.04	21.3	1.35
C	50	56.0	0.02	44.0	0.35
D	50	94.9	2.0	2.9	0.18
E	50	94.2	4.9	0.7	0.07
F	50	99.8	0.01	0.15	3.37
F	100	99.97	0.006	0.024	5.45
G	50	100.0	0.00	0.00	5.43
G	100	100.0	0.00	0.00	6.12
H	50	100.0	0.00	0.00	2.59
H	100	100.0	0.00	0.00	3.56



Reactant	Concentration (ppb)							
	A	B	C	D	E	F	G	H
NO <sub>2</sub>	25	2.5	0.25	25	25	2.5	0.25	0.025
NO	75	7.5	0.75	75	75	7.5	0.75	0.075
CO	2000	2000	2000	200	100	200	100	100
Alkene	100	100	100	10	1.0	10	1.0	0.10
Alkane	400	400	400	40	4.0	40	4.0	0.40
O <sub>3</sub>	30	30	30	30	30	30	30	30
CH <sub>2</sub> O	20	20	20	2.0	0.2	2.0	0.2	0.02
CH <sub>3</sub> CHO	10	10	10	1.0	0.1	1.0	0.1	0.01
Ketone	5	5	5	0.5	0.05	0.5	0.05	0.005
SO <sub>2</sub>	60	60	60	6	0.6	6	0.6	0.06
CH <sub>4</sub>	2500	2500	2500	1400	1400	1400	1400	1400

H<sub>2</sub>O (relative humidity) varied from 10 % (3.12 × 10<sup>6</sup>ppb) to 100% (3.12 × 10<sup>7</sup>ppb)

Rates of emission (ppm min<sup>-1</sup>):

NO <sub>2</sub>	1.74 × 10 <sup>-5</sup>	1.74 × 10 <sup>-6</sup>	1.74 × 10 <sup>-7</sup>	1.74 × 10 <sup>-5</sup>	1.74 × 10 <sup>-5</sup>	1.74 × 10 <sup>-6</sup>	1.74 × 10 <sup>-7</sup>	1.74 × 10 <sup>-8</sup>
NO	5.21 × 10 <sup>-5</sup>	5.21 × 10 <sup>-6</sup>	5.21 × 10 <sup>-7</sup>	5.21 × 10 <sup>-5</sup>	5.21 × 10 <sup>-5</sup>	5.21 × 10 <sup>-6</sup>	5.21 × 10 <sup>-7</sup>	5.21 × 10 <sup>-8</sup>
Alkene	6.94 × 10 <sup>-6</sup>	6.94 × 10 <sup>-6</sup>	6.94 × 10 <sup>-6</sup>	6.94 × 10 <sup>-7</sup>	6.94 × 10 <sup>-8</sup>	6.94 × 10 <sup>-7</sup>	6.94 × 10 <sup>-8</sup>	6.94 × 10 <sup>-9</sup>
Alkane	2.78 × 10 <sup>-5</sup>	2.78 × 10 <sup>-5</sup>	2.78 × 10 <sup>-5</sup>	2.78 × 10 <sup>-8</sup>	2.78 × 10 <sup>-7</sup>	2.78 × 10 <sup>-6</sup>	2.78 × 10 <sup>-7</sup>	2.78 × 10 <sup>-8</sup>



イオンの役割などが研究されている。SO<sub>2</sub>の酸化の擬一次速度定数のpH依存性は図2に示したように研究者による差が大きくて<sup>4)</sup>、これからの研究をまたねばならない。液滴である霧の中での反応のシミュレーションも行われているが<sup>5)</sup>、その結果によると、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>やFe(III)、Mn(II)を触媒としたO<sub>2</sub>による酸化が最も寄与が大きい。

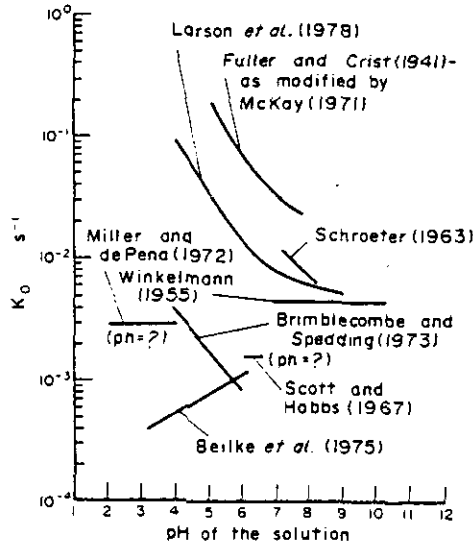
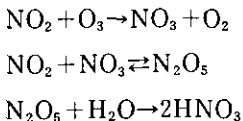


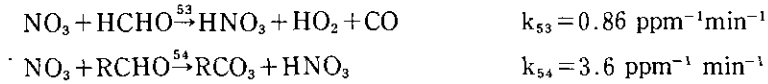
図2 酸素存在下での二酸化硫黄の液相酸化反応の擬一次速度定数のpH依存性<sup>4)</sup>

NO<sub>x</sub>からHNO<sub>3</sub>への変換は光化学反応と不均一反応が主である。光化学反応により大気中に生成したOHラジカルとNO<sub>2</sub>の反応速度定数は1.5×10<sup>4</sup> ppm<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>とOH+SO<sub>2</sub>に比べると約10倍大きくて、仮にSO<sub>2</sub>とNO<sub>2</sub>が等濃度で存在すれば、HNO<sub>3</sub>+NO<sub>3</sub>(p)の生成量がH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>より約10倍大きい。フィールド調査により夜間にNO<sub>3</sub>(p)の増加が観測されることから、大きく寄与する反応のあることが示唆された。O<sub>3</sub>からのHNO<sub>3</sub>生成が次に示す反応として示され、速度定数がN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+H<sub>2</sub>Oについて1.9×10<sup>-6</sup> ppm<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>と得られている。



この反応は液滴中でも反応が起こるため、不均一反応としての寄与もある。

最近、PlattらはNO<sub>3</sub>の測定に成功し、夜間NO<sub>3</sub>が都市域の大気中に存在していることを示した<sup>6)</sup>。このNO<sub>3</sub>とアルデヒドとの反応により気相でHNO<sub>3</sub>の生成する反応が以下のように示され、速度定数が得られた。



アルデヒドも光化学反応で生成し、夕方から夜間にかけて大気中に残っているため、 $\text{NO}_3$ とアルデヒドの共存している時間帯には $\text{HNO}_3$ が生成することがシミュレーションにより示された<sup>7)</sup>。

### 3 測定方法

これまでは、これらの無機エアロゾルの測定は光化学スモッグとの関連で行われてきたため、フィルター上に捕集された、 $\text{NO}_3^-(p)$ 、 $\text{SO}_4^{2-}(p)$ の分析という形で行われてきた。しかしながら、大気中に多量に存在する硝酸アンモニウムの平衡関係( $\text{NH}_4\text{NO}_3(p) \rightleftharpoons \text{NH}_3(g) + \text{HNO}_3(g)$ )により<sup>8)</sup>、 $\text{NO}_3^-(p)$ の測定値は、気温の高いときには $\text{NO}_3^-(p)$ の揮散により過少評価されていることが指摘され、 $\text{HNO}_3$ と $\text{NO}_3^-(p)$ の分別定量の方法が、開発された。 $\text{SO}_4^{2-}(p)$ の測定には $\text{H}_2\text{SO}_4$ も含まれているため、両者の影響の差があることから、個別に測定することが必要である。

#### 3.1 $\text{HNO}_3$ と $\text{NO}_3^-(p)$ の分別定量

$\text{HNO}_3$ 、 $\text{NO}_3^-(p)$ の測定方法をまとめて表2に示した。

##### (A) TDLAS法 (Tunable Diode Laser Absorption Spectrometry)

最近開発された $\text{HNO}_3$ の測定法としてTDLAS法がある<sup>9)</sup>。この装置は、多重反射セルを用いて、 $\text{HNO}_3$ の $1722 \text{ cm}^{-1}$ の吸収を測定するものである。この方法は高価であるため、簡便に多地点で濃度測定を行うことはできないが、検出下限濃度が300 pptvであり、これまで使用されてきたフーリエ変換赤外吸収法(10ppbv)と比較すると実用に耐えうるものである。

表2 硝酸ガス、粒子状硝酸塩の測定方法、その評価

Assessment of $\text{HNO}_3$ Measuring Techniques				
Technique	Sensitivity	Time resolution	Accuracy percent	Precision percent
Chemiluminescence	200pptv	10s	unspecified	unspecified
Tunable diode laser	3ppbv	1s	10	5
	300pptv	1min		
Filter	2pptv	1h	30	2
Fourier transform IR	10ppbv	1min	20	5
Tungstic acid	70pptv	20min	20	10
Assessment of $\text{NO}_3^-$ Aerosol Measuring Techniques				
Filter	4pptv	11s	30	10
Tungstic acid	70pptv	20min	20	10

(B)二段フィルター法

以前から行われている方法であり、 $\text{NO}_3^-$ (p)の揮散等問題点も多いが、簡便であり、多地点の測定ができるためにいまでも使用されている<sup>10)</sup>。一段目の不活性なフィルターで粒子状物質を除き、二段目のポリアミドフィルターあるいは試薬含浸フィルターで $\text{HNO}_3$ を捕集し、抽出後、 $\text{NO}_3^-$ を定量する方法である。

(C)拡散除去管 (ディフュージョンデニューダ法)

(B)の方法では $\text{NO}_3^-$ (p)の揮散あるいはろ紙上での化学反応による $\text{NO}_3^-$ (p)の損失( $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{HNO}_3$ )があるため、 $\text{HNO}_3$ と $\text{NO}_3^-$ (p)の拡散係数の差( $\text{HNO}_3$ : $0.16 \text{ cm}^2/\text{s}$ , 直径 $0.1 \mu\text{m}$ の粒子: $6.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ )を利用して、 $\text{HNO}_3$ を細管の内壁に捕捉して、 $\text{NO}_3^-$ (p)のみを細管中を通過させ $\text{NO}_3^-$ (p)を定量し、別に $\text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$ (p)を測定し、差量から、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{NO}_3^-$ (p)を分別定量する方法が開発された。拡散除去管には、試薬を内壁に被覆したものの( $\text{MgO}^{11)$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3^{12)$ )とナイロン管をそのまま使用する<sup>13)</sup>ものがある。この方法も拡散除去管内での粒子の沈着と物質の平衡の移動という問題があるが、(B)法よりは正確な方法であろう。

(D)タングステン酸除去管

拡散除去管を使用して、 $\text{HNO}_3$ と $\text{NO}_3^-$ (p)の分別自動測定を可能にしたのがこの方法である<sup>14)</sup>。タングステンを外径6mmの石英ガラス管内に蒸着し、酸化物とする。通過する $\text{HNO}_3$ を吸着し、サンプリング終了後、熱により脱着させると同時にNOに変換し、化学発光法の $\text{NO}_x$ 計で測定を行うことにより、 $\text{HNO}_3$ 量を求める。 $\text{NH}_3$ は拡散除去管に $\text{HNO}_3$ と同時に捕捉されるため、熱脱着後、Heキャリアーにより移動し、金触媒によりNOに変換される。このように処理すると $\text{HNO}_3$ のNOより遅れて $\text{NO}_x$ 計に導入されるため、 $\text{NH}_3$ が定量できる。この方法の構成とクロマトグラムを図3に示した。

上述の(A)、(B)、(D)の方法の比較が行われたが結果を図4に示す<sup>15)</sup>。TDLAS法は時間分解能が高いために、明らかに細かい濃度変動が測定できる。二段フィルター法は、2時間の平均値を示しているが、高濃度の場合を除くと、傾向としてはTDLAS法と一致している。タングステン酸除去管法は、自動化のため、未測定の時間があること、他法の測定値が高いとき測定値が低いなど問題点がある。

### 3.2 硫酸、硫酸塩の分別定量

$\text{H}_2\text{SO}_4$ と $\text{SO}_4^{2-}$ (p)の分別定量の測定例は少ないが、自動化された方法のシステムを図5に示した<sup>16)</sup>。試料大気中の $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ は $\text{PbO}$ を被覆した拡散除去管で除き、炎光光度(FPD)法による硫黄分析計により、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ (p)(主にアンモニウム塩)を測定する。両者の分離はサンプリング管の途中を $100^\circ\text{C}$ に加熱すると $\text{H}_2\text{SO}_4$ が $100^\circ\text{C}$ で分解して $\text{SO}_2$ になるため、拡散除去管で、この

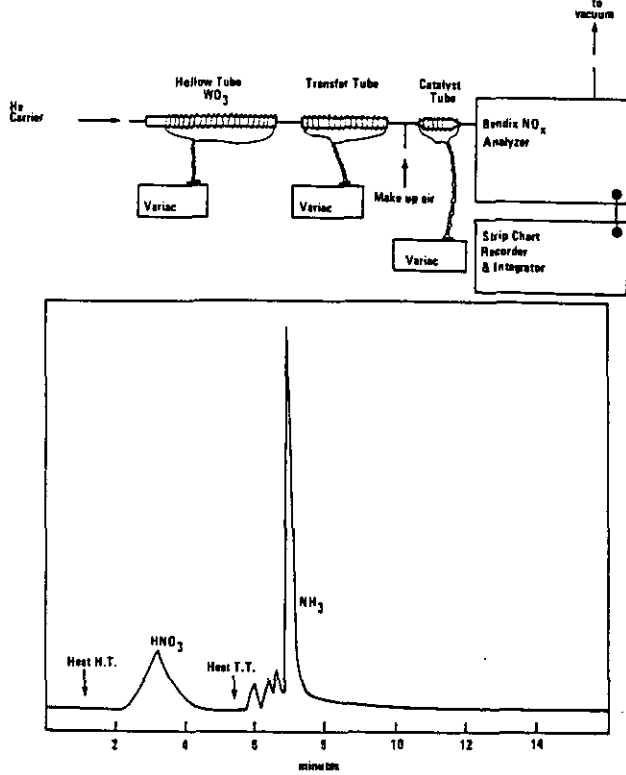


図3 拡散デニューダ(タングステン酸)による $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ 測定構成とクロマトグラム<sup>14)</sup>

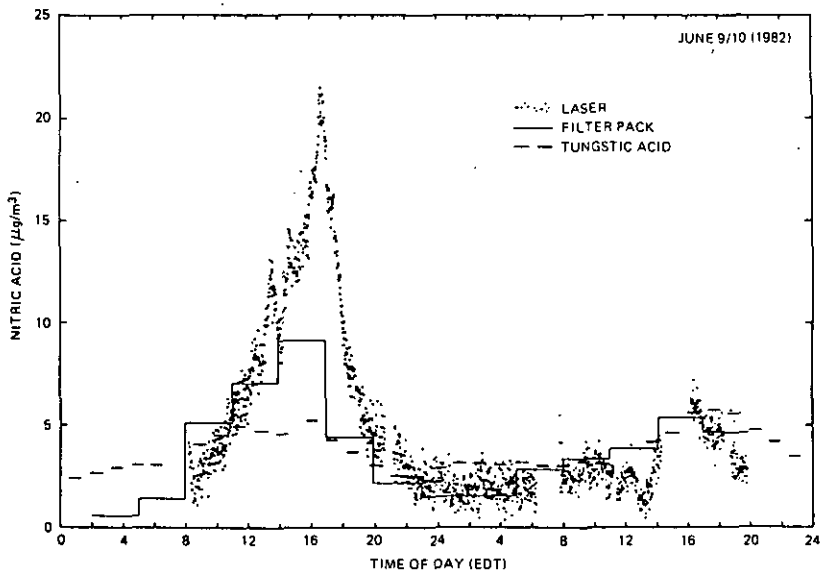


図4 TDLAS法, 二段フィルター法, タングステン酸法の同時測定による比較

SO<sub>2</sub>を除くことにより、アンモニウム塩濃度がFPD硫黄分析計により測定される。加熱を行わないときには、全SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が測定されるため、差量よりH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が定量できる。FPDは安定性が悪いために、大気を吸引するラインの他に、フィルターによりエアロゾルを除去した吸引ラインを設けることにより、自動的にゼロ測定を行う機構になっている。この測定システムは時間分解能の高い測定が可能のため、航空機に搭載され、ほぼ連続の全SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(p)とH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の水平分布測定が行われた。

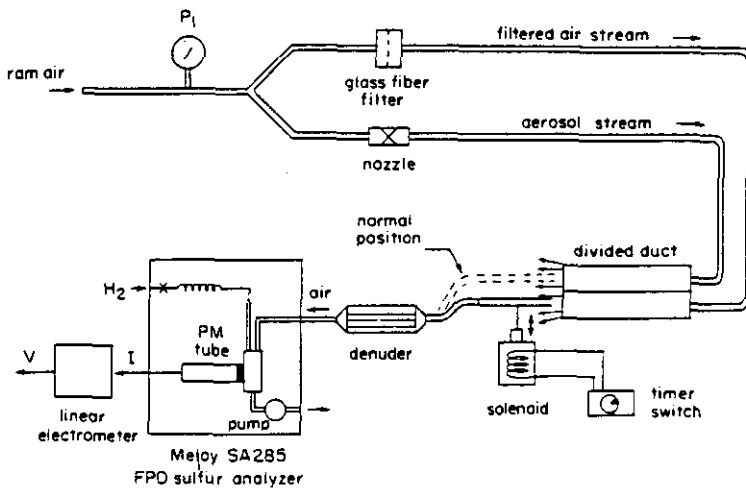


図5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とそのアンモニウム塩の分別定量法<sup>16)</sup>

#### 4 測定例

##### 4.1 地上

地上での測定例は非常に多い。しかしながら、無機エアロゾル中の成分は、時間的にも空間的にも濃度変動が大きくて、経年変化を示すことはできない。清浄な地域では、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(p)はほとんど存在せず、測定自体も難しくなるため、光化学スモッグや酸性降下物に視点を置いたフィールド調査が多い。

Russellらはロスアンジェルス近傍の多地点で無機エアロゾルと硝酸ガスの測定を行った<sup>4)</sup>。流跡線解析により汚染気塊の変質を測定した。測定結果を図6に示したが、Long Beachでは10~12時に、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(p)濃度が最高値約30 μg/m<sup>3</sup>を示していた。

筆者らは、ナイロンチューブを拡散チューブとして使用する差量法により、HNO<sub>3</sub>とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>(p)を測定した。関東地方の光化学スモッグの発生しやすい地域ではNO<sub>3</sub><sup>-</sup>(p)が25 μg/m<sup>3</sup>に達し、HNO<sub>3</sub>が7.4 ppbに達した<sup>17)</sup>。拡散デニューダを使用した差量法と、以前から行われているフィルター法によるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>(p)濃度は、夜間や早朝は、ほぼ一致した値を示していたが、10~12時の測定では、粒子状物質除去用のフィルター上からNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>が50%近く揮散していることが明らか

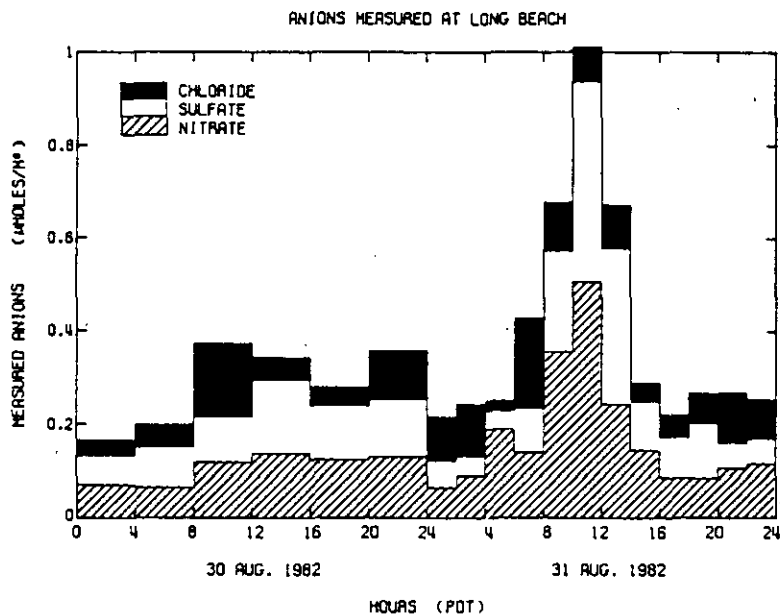


図6 Long Beachにおけるエアロゾル中の陰イオン濃度の経時変化<sup>10)</sup>

となった(図7)。このため、二段フィルター法による気温の高いときのデータは $\text{NO}_3^-$ (p)を過少評価している可能性がある。

低濃度地域の測定に関しては使用する測定方法は限られ、時間分解能を犠牲にした測定になる。

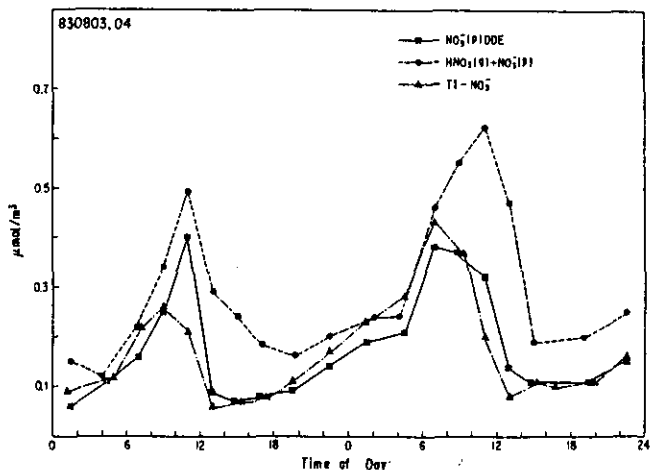


図7 二段フィルター法とナイロンチューブ拡散デニューダ法の比較<sup>7)</sup>

## 4.2 高層大気

高層大気における測定例は少ない。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>分子数が質量分析器を使用して測定された。高度30 kmまでは10<sup>5</sup>個/cm<sup>3</sup>程度であるが、30 km以上では10<sup>6</sup>~10<sup>7</sup> 個/cm<sup>3</sup>まで増加している<sup>18)</sup>。

HNO<sub>3</sub>は予測では7.0 km以下で0.1~8 ppbvあるとされていたが、実測によると、ほとんど0.2ppbv以下であり、0.5~1.0ppbvの場合が4 ケースあった<sup>19)</sup>。上空における無機エアロゾルの挙動は測定例が少なく明らかではない。

## 5 除去過程

生成したNO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は除去過程により大気中から除かれる。除去過程は影響にも密接に関連しており、どのような除去であるかにより影響するものが異なる。乾性沈着は生成したガスや粒子が、拡散により、そのままの形で大気中から除去されるのであるが、拡散係数の測定値はあるが、Sticking coefficientの値が明らかでなく、どのような性質の面(地表面、植物の葉、建造物)に沈着するかにより異なり、更に気流により異なるため全体像は明らかではない。雲・雨による除去過程は、rainoutは複雑だが、wash outは粒子と粒子の衝突という物理的な問題であり評価は容易である。ガス状物質、粒子物質の降水中への除去過程を図8に示した<sup>20)</sup>。

霧も除去過程に寄与するものであるが、発生初期の霧に汚染物質が多量に溶け込んでいるのが観測されている。シミュレーションの結果によると、表3に示したように、霧滴にはHNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が直ちに溶け込んでしまい、ホルムアルデヒド、SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>の溶け込みは遅いことが示されている<sup>6)</sup>。

生態系への影響を考えると、乾性沈着と湿性沈着の両方を測定することが必要である。湿性沈着の測定は多くの都道府県で行われて、データが蓄積されている。総降下物(乾性沈着+湿性沈着)の最近の測定は奈良県で行われているが、その結果によるとSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>が多量に存在する成分である<sup>21)</sup>。全沈着量の測定データはさらに集積する必要があるものと思われる。

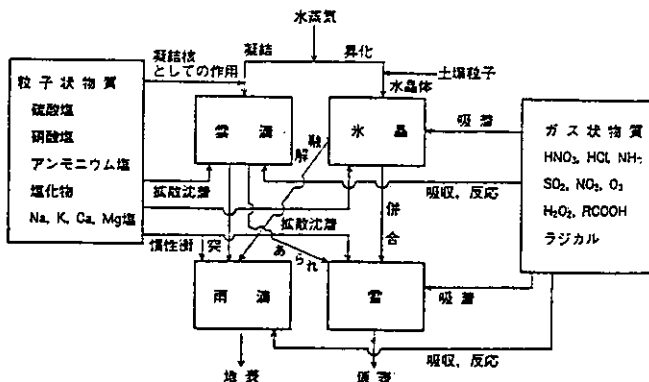


図8 降水中に粒子状、ガス状物質の取り込まれる機構<sup>19)</sup>

表3 霧滴によるガス状物質の除去率<sup>14)</sup>

	Fraction Scavenged from Gas Phase, %		
	$t=0$	$t=30\text{min}$	$t=180\text{min}$
$\text{HNO}_3$	100	100	100
$\text{NH}_3$	76.0	97.0	100
$\text{CH}_2\text{O}$	9.8	10.3	10.5
$\text{SO}_2$	10.7	13.0	18.2
$\text{H}_2\text{O}_2$	58.0	100	100
$\text{O}_3$	0.0	4.2	4.2
$\text{HNO}_2$	10.2	3.4	0.0

Liquid water content =  $0.1\text{gm}^{-3}$ ; temperature = 274K.

## 6 まとめと今後の問題点

地球規模環境問題を考える場合には、 $\text{SO}_4^{2-}(\text{p})$ 、 $\text{NO}_3^-(\text{p})$ の水平分布と高度分布が、どのくらいの低濃度、長時間解能が必要かということが、使用されている測定法が満足しうるのか否かの指標となる。 $\text{SO}_4^{2-}(\text{p})$ に関しては、簡便なフィルター捕集法で、測定に問題はないが、 $\text{NO}_3^-(\text{p})$ は蒸気圧の高い物質( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )もあり、フィルター上でのArtifactにより、正確な測定値を得るためには、サンプリングに工夫が必要である。最近、新しい方法(TDLAS法、拡散除去管法)が開発されたが、まだ確立されているとは言い難い。

これらの $\text{SO}_4^{2-}(\text{p})$ 、 $\text{NO}_3^-(\text{p})$ の生成過程は多く、均一気相反応に関しては明らかになった点も多いが、溶液内による生成は不明な点が多い。また、一次排出の量などの正確な推定も必要であろう。測定例は、低濃度域でとか、高層という点では少なく、更に高感度な測定方法を開発し、実体把握のための測定例を増加させる必要がある。

除去過程と影響は最も不明な部分である。 $\text{HNO}_3$ の乾性沈着速度は非常に大きいと言われている。 $\text{SO}_4^{2-}(\text{p})$ 、 $\text{NO}_3^-(\text{p})$ の種々の表面に対する乾性沈着速度の測定も現在、研究途上にある。雨・霧による除去は、個々の機構よりも、大気汚染の低減に世界的にどれほど寄与しているかが明らかにされるべきである。生態系への影響としては、湿性沈着に関しては世界的にもよく研究されているが、乾性沈着の寄与と影響は明らかでない。

最終的には、測定法の開発(ガス-粒子の分離が完全で、安価で、簡便で、高感度な装置)、低濃度地域、高層でのフィールド測定、あるいは、モニタリングネットワークの設置、乾性沈着速度の測定、生態系への影響等の研究が重点的に行われるべきである。

## 引用文献

- 1) Hidy, G.M. (1975) : Summary of the California aerosol characterization experiment. J. Air Pollut. Cont. Assoc., 25, 1106-1114.
- 2) 小野 晃(1979) : エアロゾル-粒子状物質. 大気環境の科学 2 大気汚染物質の動態, 85-133.



- 3) Calvert, J.G. and W.R. Stockwell (1983) : Acid generation in the troposphere by gas-phase chemistry. *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 428A-443A.
- 4) Hegg, D.A. and P.V. Hobbs (1978) : Oxidation of sulfur dioxide in aqueous systems with particular reference to the atmosphere. *Atmos. Environ.*, **12**, 241-253.
- 5) Jacob, D.J. and M.R. Hoffmann (1983) : A dynamic model for the production of  $H^+$ ,  $NO_3^-$ , and  $SO_4^{2-}$  in urban fog. *J. Geophys. Res.*, **88**, 6611-6621.
- 6) Platt, U., D. Perner, A.M. Winer, G.W. Harris and J.N. Pitts, Jr. (1980) : Detection of  $NO_3$  in the polluted troposphere by differential optical absorption. *Geophys. Res. Lett.*, **7**, 89-92.
- 7) Russell, A.G., G.M. MacRae and G.R. Cass (1985) : The dynamics of nitric acid production and the fate of nitrogen oxides. *Atmos. Environ.*, **19**, 893-903.
- 8) Stelson, A.W., S.K. Friedlander and J.H. Seinfeld (1979) : A note on the equilibrium relationship between ammonia and nitric acid and particulate ammonium nitrate. *Atmos. Environ.*, **13**, 369-371.
- 9) Schiff, H.I., D.R. Hastie, G. I. Mackay, T. Iguchi and B. A. Ridley (1983) : Tunable diode laser systems for measuring trace gases in tropospheric air. *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 352A-364A.
- 10) Russell, A. G. and G. R. Cass (1984) : Acquisition of regional air quality model validation data for nitrate, sulfate, ammonium ion and their precursors. *Atmos. Environ.*, **18**, 1815-1827.
- 11) Shaw, R. W. Jr., R. K. Stevens, J. Bowermaster, J. W. Tesch and E. Tew (1982) : Measurements of atmospheric nitrate and nitric acid: The denuder difference experiment. *Atmos. Environ.*, **16**, 845-853.
- 12) Forrest, J., D. J. Spandau, R. L. Tanner and L. Newman (1982) : Determination of atmospheric nitrate and nitric acid employing a diffusion denuder with a filter pack. *Atmos. Environ.*, **16**, 1473-1485.
- 13) 水落元之・村野健太郎・泉 克幸・福山 力(1984) : 拡散デニューターを用いる大気中硝酸ガスと粒子状硝酸塩の同時定量. *分析化学*, **33**, 291-295.
- 14) Braman, R. S., T. J. Shelley and W. A. McClenny (1982) : Tungstic acid for preconcentration and determination of gaseous and particulate ammonia and nitric acid in ambient air. *Anal. Chem.*, **54**, 358-364.
- 15) Anlauf, K. G., P. Fellin, H. A. Wiebe, H. I. Schiff, G. I. Mackay, R. S. Braman and R. Gilbert (1985) : A comparison of three methods for measurement of atmospheric nitric acid and aerosol nitrate and ammonium. *Atmos. Environ.*, **19**, 325-333.
- 16) Cobourn, W. G., J. D. Husar, R. B. Husar and S. Kohli (1981) : Airborne in-situ measurement of particulate sulfur and sulfuric acid with flame photometry and thermal analysis. *Atmos. Environ.*, **15**, 2565-2571.
- 17) 村野健太郎・水落元之・泉 克幸・福山 力・坂本和彦・波多野博行・六鹿宗治・中山英一郎・山本文子(1984) : 光化学反応により生成する大気中の酸性物質のフィールド調査. *環境科学研究報告集*, B-196-R-11-8, 67-79.
- 18) Viggiano, A.A. and F. Arnold (1983) : Stratospheric sulfuric acid vapor : New and updated measurements. *J. Geophys. Res.*, **88**, 1457-1462.
- 19) Huebert, B.J. and A.L. Lazrus (1978) : Global tropospheric measurements of nitric acid vapor and particulate nitrate. *Geophys. Res. Lett.*, **5**, 577-580.
- 20) 大喜多敏一(1984) : 酸性雨の物理と化学, 酸性物質の湿性沈着(I). *公害と対策*, **20**, 1021-1026.
- 21) 松本光弘・植田直隆・板野龍光(1985) : 降下ばいじんの水溶性成分の降下量一主成分分析法による評価一. *大気汚染学会誌*, **20**, 218-227.

2

対流圏の有機エアロゾル  
Particulate Organic Material in the Global Troposphere

泉 克幸<sup>1</sup>  
Katsuyuki IZUMI<sup>1</sup>

要 旨

対流圏の有機エアロゾルの濃度・分布及び生成・消滅過程について総説した。その全量は炭素濃度換算で全非メタン炭化水素の10%以下、全エアロゾル重量の10%程度と推定され、それに対する人為起源からの寄与は50%以下と見積もられている。しかし、見積もりに必要なバックグラウンド地域における濃度の実測データが不足していることや、人為起源からの排出データが古いことなどのために、これらの数値を今後再評価する必要がある。一方、組成分析が行われているのは主として脂質成分であり、それらの挙動から、陸地のエアロゾルには植物由来のものが相当量含まれていること、海洋上の遠隔地にも大陸の影響が及んでいることなどが明らかにされている。長距離輸送に伴うガスから粒子への変換の可能性が野外調査から示唆されているが、変換率を調べた室内実験の結果は一致をみていない。今後なされるべき研究の提案も行った。

Abstract

The status of knowledge on the global cycling of particulate organic material (POM) in the troposphere has been evaluated. The literature is reviewed on the budget of the sources and sinks, the measurement of concentrations and particle size distributions, and the chemical analyses of POM. The total amount of tropospheric POM is estimated to be less than 10% of that of nonmethane hydrocarbons on the carbon mass concentration basis and to be as low as 10% of total mass of atmospheric aerosols. It is also evaluated that anthropogenic sources have a contribution less than 50%. However, these estimates are quite uncertain because information on the concentration in remote areas are scarce and the emission data employed require reevaluation since they are out of date.

While only lipids have been extensively analyzed as a constituent of POM, the analysis data have indicated that terrestrial aerosols contain significant amount of aerosols emitted from plants and that marine remote areas are influenced by continental sources. Field studies suggest possible importance of the formation of secondary organic particles from gases during long-range transport, but results of laboratory investigations dealing with the transformation are widely scattered.

---

1. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

Recommendation for the future study is presented.

## 1 はじめに

対流圏の浮遊粒子状有機物(有機エアロゾル)を構成する成分としては、

- (1) 燃焼起源の高沸点の炭化水素類及びすす状の黒色炭素
- (2) 土壌に由来する有機物
- (3) 植物や水圏の生物から放出される脂質
- (4) 花粉及び孢子
- (5) バクテリアなどの微生物

などが知られている。さらに、

- (6) 気体状炭化水素が大気中の反応によって変質し、粒子状物質となった二次生成の有機エアロゾル

も相当量存在すると推定されている<sup>1,2)</sup>。

有機エアロゾルは、次の三つの過程に影響を及ぼし得ることから、地球規模の環境変動に関連を持つと考えられている。

- (1) 太陽エネルギーの放射バランス過程
- (2) 雲、霧及び雨などの液滴の生成・消滅(雲物理)過程
- (3) 液滴内での酸生成過程

人間活動に伴って放出されるすす状の黒色炭素の濃度が清浄なバックグラウンド地域でも最近高くなっており<sup>3,6)</sup>、太陽光吸収による地表付近の温度上昇の懸念が指摘されている<sup>4,5)</sup>。(2)、(3)に関する具体的な観測例は報告されていないが、その可能性が検討されている。すなわち、有機エアロゾルに含まれる化合物の多くは疎水性の炭化水素鎖に親水性の官能基を含んでいるので界面活性を有する。したがって気固あるいは気液界面にフィルム状の分子膜を形成し、界面の物質移動速度を変化させる。この結果として、

- (1) エアロゾルの雲核形成能の低下
- (2) 液滴の長寿命化
- (3) 液滴中における酸生成の律速段階が反応過程から物質移動過程へ変化すること

などが起こりうる<sup>7,8)</sup>。雲物理過程の変動は地球の表面反射率の変化をもたらすので、結果的に太陽エネルギーの放射バランスにも影響を与える。

含炭素エアロゾルの地球規模での生成・消滅過程に関する研究は含硫黄エアロゾルや含窒素エアロゾルのそれに比べると化学組成が複雑なことなどのために立ち遅れており、未解明の問題が多く残されている。特に、植生の活動度が高く重要であると考えられる熱帯雨森地域でのデータがないために、この地域が果たす役割はほとんど知られていない。しかし、これを除いた遠隔地(海洋上及び陸上のバックグラウンド地域)のデータが得られているので、有機エアロゾルの地

球的スケールでの挙動を理解しようとする試みが近年なされるようになってきた。

対流圏の有機エアロゾルの放出量、負荷量(総量)に関する見積りは、いくつかの総説<sup>1,2,9-11)</sup>の中で行われている。浮遊粒子状有機物(POM)の負荷量は炭素濃度換算で $2.2\sim 5.7\times 10^6$  tと計算された<sup>2,9)</sup>。一方、非メタン炭化水素のそれは約 $50\times 10^6$  tと推定された<sup>1)</sup>ので、対流圏の全有機物に占めるPOMの割合は10分の1か、それ以下と見積られる。Hahn<sup>2)</sup>による推定ではPOMの全放出量は $78\sim 320\times 10^6$  t/yとされ、全エアロゾルの放出量は $1000\sim 3500\times 10^6$  t/yとされている<sup>10)</sup>ので、有機エアロゾルは重量基準でエアロゾル全体の10%程度を占めるものと考えられる。

POMを炭素量(POC)に換算して推定した各排出源からの放出量<sup>11)</sup>を表1に示す。また、同表に粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子が占める炭素重量の割合も示した。これらの値は、各排出源の総排出

表1 炭素を含む浮遊粒子状物質の対流圏における放出源とその放出量<sup>11)</sup>

	flux ( $10^6\text{t-C/y}$ )	dp < $1\mu\text{m}$
Anthropogenic	30	~50%
Biomass Burning	7.1	>70%
Marine and Fresh Water	14	<10%
Soil	11	< 2%
Gas-to-Particle Conversion	?	
Vegetation	?	

(生産)量と排出源データをもとにDuceが評価を行った<sup>1)</sup>ものである。しかし、この評価に用いられたデータは1970年ごろのものであり、現在の状況とは異なっている可能性がある。特に、人為発生源からの放出量については、産業活動の増加や発生源対策などを考慮して再評価がなされるべきであるが、Duceの見積りよりも新しいデータはない。表に示したものの他に、POMには細菌やバクテリアも含まれる。それらの評価は行われていないが、寄与は小さいものと考えられている。気体から粒子への変換による生成量及び、植物を含む生物圏からの放出量も不明であるが、いずれの寄与もかなり大きいと推定されている<sup>1,2,11)</sup>。これらを除く自然起源からの排出量は粒径 $1\mu\text{m}$ 以上で $22\times 10^6$  t/y、 $1\mu\text{m}$ 以下で $4\times 10^6$  t/y、人為起源からのそれは $1\mu\text{m}$ 以上で $14\times 10^6$  t/y、 $1\mu\text{m}$ 以下で $16\times 10^6$  t/yであるとそれぞれ推定された<sup>1)</sup>。したがって、POCの全放出量に占める人為起源の寄与は50%程度、生物圏からの放出を考慮すればそれ以下と見積られる。

## 2 成分と濃度及び粒径分布

有機エアロゾルの成分分析は他のエアロゾル成分と同様に、全粒子状物質をフィルター上に捕集した後に行われている。しかし、含硫黄成分や含窒素成分とは異なり、有機エアロゾルは非常に多数の化合物の混合物である。したがって、バックグラウンド地域におけるそれらの濃度が非

常に低いこと、分析時の不純物の混入の可能性、分析に要する労力の点を考慮すると、個々の化合物を個別に定量することは全体像を把握する上で不利となる。そこで、これまでの分析は主として、

- (1) 個々の成分分離を行わず、元素分析的な手法で混合物のまま全炭素として定量する。
- (2) 溶媒抽出により分画し、個々の溶媒に可溶性成分の総量として定量する。
- (3) 溶媒抽出により分画した後、さらに薄層クロマトグラフなどで一連の化合物の同族体に分画し、GCあるいはGC-MS法で定量する。

の三つの方法で行われている。それゆえ、有機エアロゾルに含まれる個々の化合物の同定・定量は溶媒不溶部については全く行われていない。

表2に、バックグラウンド地域のエアロゾルに含まれる有機炭素濃度の値<sup>11)</sup>を示す。スイスのJungfraujochの高度3600mにおける測定を除けばいずれも500m以下の低地でのデータであり、これまでのところ高度分布に関する情報は得られていない。また、陸地でのデータはいずれも北

表2 海洋及び大陸のバックグラウンド地域のエアロゾルに含まれる有機物の炭素濃度<sup>11)</sup>

Location	Elevation Above Sea Level, m	Number of Samples	Concentration, $\mu\text{gC}/\text{m}^3\text{STP}$	
			Mean	Range
<b>海洋地域</b>				
Northern hemisphere				
Bermuda	40	8	0.29±0.09	0.15-0.47
North Atlantic	20	7	0.76±0.42	0.33-1.6
West Ireland	70	6	0.57±0.29	0.20-0.86
Bermuda	40	8	0.37±0.23	0.15-0.78
Sargasso Sea	10	4	0.44±0.04	0.38-0.48
Hawaii	20	7	0.39±0.03	0.36-0.43
Enewetak Atoll	20	3	0.89±0.27	0.73-1.20
Eastern tropical pacific	10	3	0.49±0.26	0.22-0.74
Barrow and Narwahl, Alaska (winter)	sea level	5	0.85±0.32	0.37-1.2
Barrow, Alaska (summer)	sea level	5	0.34±0.12	0.15-0.36
Southern hemisphere				
Samoa	50	9	0.22±0.09	0.13-0.41
Eastern tropical pacific	10	9	0.32±0.18	0.07-0.53
Tasmania	90	6	0.53	
<b>大陸の非汚染地</b>				
Deuselbach, Germany	550	2	2.8	
Adrigole, Irish Coast	15	5	1.5	
Jungfraujoch, Switzerland	3600	2	1.1	
Nonurban United States		28	2.2 ±1.0	0.6-5.0
Nonurban United States (west)		14	1.8 ±0.9	0.6-3.1
Nonurban United States (east)		14	2.3 ±1.0	1.3-5.0

半球のものであり、南半球の値は含まれていない。陸上での値は  $1 \sim 3 \mu\text{gC} \cdot \text{m}^{-3}$  程度であり、海洋地域での値  $0.3 \sim 0.9 \mu\text{gC} \cdot \text{m}^{-3}$  に比べると大きいことが分かる。後者の値は、南半球の方が北半球に比べ、やや小さいように思われる。

図1に、海洋上で得られるエアロゾル中の有機炭素濃度の粒径分布<sup>1)</sup>を示す。いずれのものも類似の分布を示しており、粒径  $1 \mu\text{m}$  以下に全炭素の80%以上が存在する特徴的なパターンとなっている。

図2に、バックグラウンド地域における全浮遊粒子状物質(TPM)、エーテルに可溶性有機物(EEOM)、EEOMに含まれる酸性(A)、塩基性(B)及び中性(N)成分の各濃度をプロットしたものの<sup>2)</sup>を示す。POMに占めるEEOMの割合は通常50%程度で、不溶部には主として植物の破片、花粉、アスファルト状の高分子量炭化水素、すす状の黒色炭素などが含まれる<sup>2)</sup>とされている。図には、比較のため、汚染地である西ドイツのMainzのデータも示されている。アフリカ西端のCape Verde諸島での測定及びMeteor号による海洋上の調査(Part II)では、サハラ砂漠の砂塵の影響を受けているため、TPMは  $100 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  もの高濃度に達している。しかし、その大部分は地殻成分であり、両サンプルの有機物の濃度は  $2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  以下のEEOMの値であるので他のバックグラウンド地点での値と大差はない。Mainz以外の他の汚染地の値もMainzの値と同程度で、バックグラウンド地域の20倍程度である<sup>2)</sup>。EEOM中に占めるN、A、Bの濃度は  $N > A > B$  の順であり、それらの割合は汚染の有無によらずほぼ一定していることが分かる。

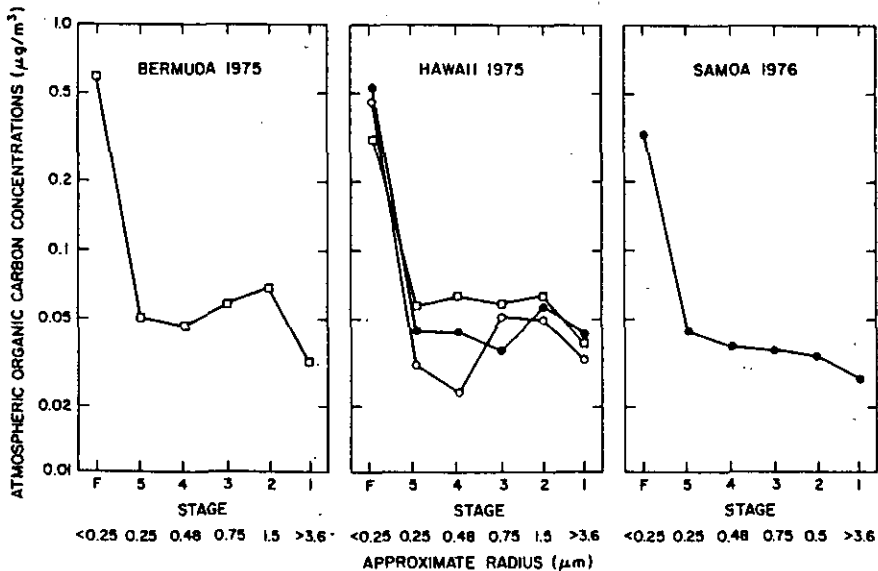


図1 海洋上の非汚染地で得られる有機エアロゾルの粒径分布<sup>1)</sup>  
横軸の半径の値は、捕集効率50%における空気力学径を表す。

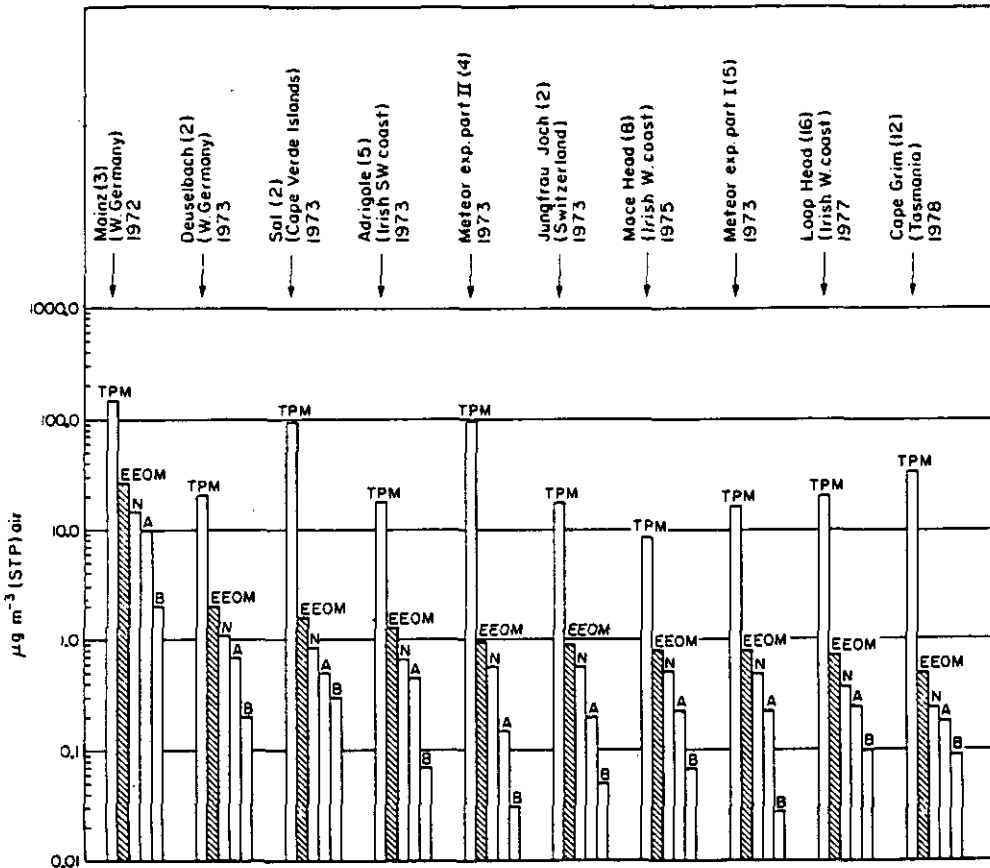


図2 対流圏のバックグラウンド地域における全浮遊粒子状物質(TPM)及びそれに含まれるエーテルに可溶性有機物(EEO)の濃度<sup>12)</sup>

A, B, NはEEO中に含まれる酸性、塩基性及び中性の各成分を表す。西ドイツのMainzでのデータは比較のために掲載されている。

海洋上のバックグラウンド地域における有機エアロゾルの成分として、*n*-アルカン、*n*-アルカノール、直鎖の飽和脂肪酸、直鎖の不飽和脂肪酸などの脂質があることが知られている。これらは溶媒による分別を行った場合、NとAに分画される成分で、発生(放出)源の指標となりうる物質として詳細に分析が行われてきた。各成分の濃度はサンプリング地点に著しく依存しており、陸地に近いほど高濃度である。太平洋上での濃度測定の場合<sup>11)</sup>を表3に示す。表中のCPIとそれらの放出源については後述する。脂質としては、脂肪酸の塩が主要な成分であることが分かる。脂肪酸及びその塩は、沈着フラックスの測定結果からも、最も重要な脂質成分であることが分かっているが、それらの沈着フラックスの大きさはPOCのその2~3%程度にすぎない<sup>13)</sup>。最近、ペルーの沿岸海域における脂質成分の粒径分布データが報告されている<sup>14)</sup>が、脂肪酸塩のみが粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以下にピークをもち、*n*-アルカン、*n*-アルカノール、脂肪酸エステル等

表3 太平洋上(マーシャル諸島Enewetak Atoll)のエアロゾルに含まれる脂質成分の炭素数分布とその濃度<sup>11)</sup>

Compound Class	Carbon Number (Range)	(ng·m <sup>-3</sup> ) Concentration Range (Range)	Carbon Preference Index (CPI)* (Range)
n-Alkanes	21-38	0.060-0.40	5.8-2.9
Fatty alcohols	12-34	0.060-0.15	8-14
Esterified fatty acids	21-32	0.038-0.045	2.6-4.4
Fatty acid salts	13-21	high	
Fatty acid salts	22-32	0.11-0.27	2.6-4.4

\*Carbon Preference Index (CPI) については、本文を参照すること。

は粒径に対し、平坦な分布を示すことが分かった。分画されていない脂質全体でみた場合、図1の粒径分布パターンとはかなり異なっている。

海洋上のバックグラウンド地域の有機エアロゾル濃度の季節変化についてはデータが十分得られていないのでよく分かっていない。しかし、北太平洋ではn-アルカン等の脂質濃度が黄砂現象に伴って顕著に増加することが明らかとなっている<sup>15)</sup>。海洋エアロゾルに含まれる脂質以外の有機化合物の分析例については、Duceらの総説<sup>11)</sup>を参照されたい。燃烧起源を示唆する多環芳香炭化水素が検出されていることは興味深い。しかし、多環芳香族炭化水素は検出されないとの報告も最近なされている<sup>13,16)</sup>。

一方、陸上のバックグラウンド地域における有機エアロゾルの成分には、海洋エアロゾルに思いだされる脂質のほかに、多環芳香族炭化水素、植物起源の樹脂成分やテルペノイド、自動車の排ガス成分や潤滑油成分なども含まれている。各成分の分析例は非常に少ないが、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>に可溶性成分の組成分析はSimoneitら<sup>16-18)</sup>により行われている。その結果を表4に示した。CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>に抽出された有機物の重量濃度はアメリカ西部(Los Angelesを除く)で0.09~3.2μg·m<sup>-3</sup>(平均1.9μg·m<sup>-3</sup>)であり、炭素濃度に換算するとPOCの10%程度であった。さらに、同定・定量された有機化合物は微量の低極性炭化水素を含む一連の多環芳香族炭化水素、アルカン類、アルカーン類、脂肪酸類であり、それらを合計した重量は、抽出物の全重量の26~84%(平均57%)であった<sup>17)</sup>。したがって、POCの大部分は未同定の炭化水素により構成されていることになる。表4のデータと表3の海洋エアロゾルのそれとを比較すると、陸上の値はいずれも1000倍以上大きく、また、アルカノール類が多いことに気付く。日中と夜間、及び夏と冬の顕著な差は表4の濃度のデータからは認めがたいが、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>可溶部に占める脂質の総量の割合(((b)+(c)+(d))/(a))は冬に比べると夏に高くなる傾向があるように思われる。その他、植物からの放出あるいは自動車からの燃烧成分の寄与を特徴づける炭化水素類が、こん跡量含まれていることが分かっている<sup>16)</sup>。これらの濃度の値及びその季節変化は、排出(放出)源と密接な関連をもっているの



表4 ジクロルメタンに可溶な陸上の有機エアロゾル濃度及び脂質の濃度<sup>16-18)</sup>

サンプリング地点	海拔高度 (m)	サンプリング (日)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 可溶部		直鎖飽和	直鎖飽和	(b)+(c)+(d) (ng·m <sup>-3</sup> )	(b)+(c)+(d) (%)
			(a) (ng·m <sup>-3</sup> )	(b) (ng·m <sup>-3</sup> )	脂肪酸(+ケトン) (C) (ng·m <sup>-3</sup> )	脂肪族アルコール (d) (ng·m <sup>-3</sup> )		
<b>Lake Tahoe Area</b>								
1. Sugarpine Pt. State Park (night)	2085	7/78	2269	140	273	524	937	41
2. Sugarpine Pt. State Park (day)	2085	7/78	2335	158	391	342	891	38
3. Sugarpine Pt. State Park (winter)	2085	12/78	2250	118	391	862	1371	61
4. Sierra Ski Ranch	2350	7/78	1001	96	150	229	475	47
5. Sierra Ski Ranch	2350	8/78	502	53	140	198	391	78
<b>Mt. Lassen Area</b>								
6. Battle Creek Meadow Ranch (summer)	1600	8/78	586	92	90	204	386	66
7. D and D Ranch (winter)	700	11/78	2300	40	250	620	910	40
8. D and D Ranch (summer)	700	6/79	2790	64	212	1930	2206	79
9. D and D Ranch (winter)	700	12/79	2360	106	300	684	1090	46
10. Weir Residence (winter)	745	11/78	3260	120	284	1240	1644	50
<b>Others</b>								
11. Barren Islands Kodiak, Alaska	5	7/76	170	14	90	n.d.	104	61
12. Crater Lake, Oregon	2180	3/80	90	1	22	n.d.	23	26
13. SW Corvallis, Oregon, Meadow	100	6/79	2400	234	243	958	1435	60
14. SW Corvallis, Oregon, Forest	100	6/79	2260	385	676	840	1901	84
<b>Urban Los Angeles</b>								
15. Canoga Park	50	7/79	3320	178	245	2016	2439	73
16. Canoga Park (Santa Ana Conditions)	50	12/79	2900	320	217	1360	1897	65
17. Pasadena		7/79	3600	361	308	1450	2119	59
-----								
中央アフリカ ナイジェリア	—	—	—	110~ 1700	80~ 960	230~ 2200	—	—
南東オーストラリア	—	—	—	16~80	30~110	70~380	—	—

で、次節の発生源の項目で少し詳しく述べる。

陸上のバックグラウンド地域における有機エアロゾルの粒径分布を系統的に調べた報告はなく、硫酸塩や硝酸塩エアロゾルの粒径分布測定に付随して、2～3の研究で報告されているにすぎない<sup>19,20)</sup>。

### 3 発生(放出)源と消失過程

バックグラウンドエアロゾル中の有機物の発生源に関するこれまでの研究により、自然界を含めた個々の発生源を特徴づける特定の成分が存在することが明らかにされている。しかし、それらの寄与率を決定できる有効な指標物質ないし手法は、発生源のキャラクタリゼーションが進んでいないので、見いだされていない。

前節に述べたように、組成分析が進んでいるのは脂質成分のみであるが、そのデータをもとに発生源を議論する試みがSimoneitらにより行われている<sup>16,17)</sup>。脂質のなかのアルカンの炭素数に対する濃度分布を図3に示す<sup>19)</sup>。m, nは草原及び森林のデータであり、pは測定地点付近の植物の葉から得たアルカンの分布である。また、r, sは排ガスに含まれるエアロゾルのアルカンの分布を示している。比較のためにf, hにLos Angeles市内のPasadenaでのデータがそれぞれ示されている。pでは、炭素数が奇数のアルカンの濃度が偶数のそれを卓越(Carbon number Preference, CPと略す)しており、C<sub>29</sub>に濃度のピークを持つ特徴的なパターンを示している。一方、r, sでは偶数炭素及び奇数炭素のものがほぼ同濃度存在するためにCPは認められず、一山型の分布となっている。これらはGCによって分離されない複雑な組成のアルカンで、石油燃焼起源に特有のものである。rを除く図中の点線はこれに基づくアルカンの濃度分布を表している。これらのp, r, sのデータをもとに、それぞれの分布パターンからいくつかの特徴を挙げることができる。m, nは道路や人家から遠く離れた地点のデータであり、明りょうなCPが認められる。このようなn-アルカンの分布は、pに示したように維管束を有する高等植物の葉の表面のワックスによるもので、大部分が高等植物に由来するものとされた。一方、f, hでは燃焼起源のアルカンの比重が大きい。a, bとc及び、d, eとの比較から、植物由来のアルカンの寄与の大きさが季節によって顕著に異なっていることが認められる。これらのことから、陸地の有機エアロゾルには森林に由来するエアロゾルの影響が大きいこと、人為起源のエアロゾルは冬期に主要な成分となっていることが分かる。

炭素数が奇数のアルカンの濃度の卓越を表す尺度としてCPI(Carbon Preference Index =  $\Sigma$ {奇数アルカン}/ $\Sigma$ {偶数アルカン})が用いられる。石油起源のアルカンではCPI~1となる。n-アルカノール及び直鎖の飽和脂肪酸では偶数炭素のものが卓越するので、CPIは( $\Sigma$ {偶数}/ $\Sigma$ {奇数})で表される。これまでのところ、有機エアロゾルの放出(排出)源として下記の(1)~(4)が知られており、それらが有する脂質成分の特徴を列挙すると以下のようなになる<sup>2)</sup>。

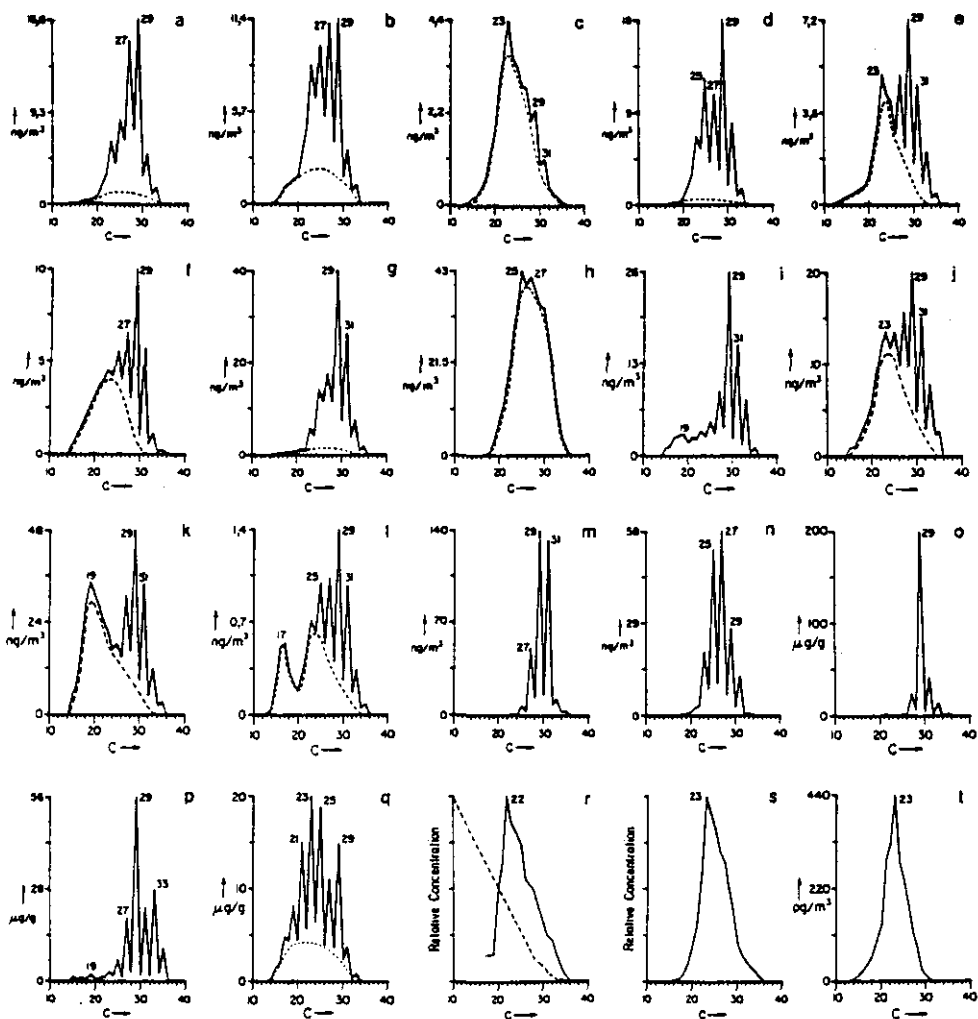


図3 陸地のエアロゾルに含まれるアルカンの炭素数に対する濃度分布<sup>16)</sup>

ピークに付随する数字は対応するアルカンの炭素数を表す。また点線は石油残漬からの寄与を示す。  
 (a) Sugarpine Point State Park, 夏, 夜; (b) aと同地点, 夏, 日中; (c) aと同地点, 冬; (d) Mt. Lassen, 夏; (e) dと同地点, 冬; (f) Pasadena, 夏; (g) Los AngelesのCanga Park; (h) Los Angeles; (i)~(k) ナイジェリア; (l) オーストラリア, Packsadders; (m) オレゴン州, Corvallis, 草原; (n) mと同地, 森林; (o) ナイジェリアの植物; (p) Sierra Nevada山中の針葉樹; (q) pと同じであるが道路の影響がある; (r) ディーゼルエンジンの排ガス中のエアロゾル, 点線は燃料の炭素数分布を示す; (s) ガソリン車からの排ガス中のエアロゾル; (t) cで得られたサンプル中のアルキルシクロヘキサン。

## (1) 陸地の植物

*n*-アルカン……主成分が $C_{25} \sim C_{31}$ で、 $CPI > 1$

直鎖のモノカルボン酸…… $CPI > 1$

直鎖のモノアルカノール…… $CPI > 1$

## (2) 海洋及び湖沼の微生物

*n*-アルカン……主成分が $C_{12} \sim C_{24}$ で、 $C_{17}$ に濃度のピークがある。 $CPI \sim 1$

分枝のアルカン…… $C_{13} \sim C_{23}$ のイソアルカン

直鎖の脂肪酸…… $C_{12} \sim C_{20}$ で、 $C_{16}$ に濃度のピークがある。 $CPI > 1$

## (3) 石油の浸出などの地球化学的な放出源

地層の形成などに伴って、植物や生物起源の炭化水素が地中で変質したもの。 $C_{10} \sim C_{30}$ の炭化水素の混合物で、 $C_{15} \sim C_{22}$ に濃度のピークがある。 $CPI \sim 1$

## (4) 人間の活動に伴うもの

燃焼、産業に伴う流失、都市のごみ等からの放出。

石油起源の $C_{10} \sim C_{30}$ のアルカン…… $C_{15} \sim C_{22}$ に濃度のピークがある。 $CPI \sim 1$

多環芳香族炭化水素……5～6個の環構造を有するもので、ポリ塩化ビフェニル(PCB)などのハロゲン化物も含まれる。

これらの脂質成分以外にも、植物に由来することを示すセスキテルペノイド(sesquiterpenoid)、ジテルペノイド(diterpenoid)などの化合物<sup>17)</sup>( $1 \sim 1000 \text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ )や、石油残渣成分からの寄与をさらに区分できるイソプレノイド(isoprenoid)、アルキルシクロヘキサン類、トリテルペノイド(triterpenoid)、トリサイクリックテルパン類(tricyclic terpanes)、ステレン類(steranes)、ジアステレン類(diasteranes)など( $10 \sim 4000 \text{pg} \cdot \text{m}^{-3}$ )の存在も知られている<sup>16)</sup>。

植物の葉の表面からワックス成分が大気中へ放出されることは既に述べたが、その放出機構として、(a)～(e)があるといわれている<sup>1)</sup>。

(a) 葉の急激な成長に伴い、表面を覆うワックスの一部が破片となりサブミクロン粒子として放出される。

(b) 風による機械的な摩擦、振動等により粒径 $1 \mu\text{m}$ 以上の粒子を生ずる。

(c) 葉の蒸散作用に伴いサブミクロン粒子が放出される。

(d) 電場(雷)内で葉の先端からサブミクロン粒子が放出される。粒径は電場の強さに依存する。

(e) 腐敗中の葉からのエイトケン粒子( $\sim 0.1 \mu\text{m}$ )の生成。

内陸のエアロゾルのもう一つの特徴は、多環芳香族炭化水素が高濃度に存在することである。アメリカでは木材の燃焼がその原因と推定されている<sup>16)</sup>。

エアロゾルに含まれる全炭素への石油起源の炭素の寄与率は、放射性的 $^{14}\text{C}$ の定量結果からも検討されている。これによると、石油からのそれはソ連のMt. Abastumaniで30%程度<sup>20)</sup>、アラ

スカのBarrowで70%以下<sup>21)</sup>、オレゴン州のバックグラウンド地点で15%程度<sup>22)</sup>と見積もられている。しかし、大気圏内の核実験の影響により寄与率の決定が困難になっている<sup>23)</sup>。

前節で述べたように、海洋エアロゾルのPOC、EEOM及び脂質は陸地に近いほど高濃度である。特に、高等植物に特有な炭素数の多い成分が脂質の主要な成分として検出され、顕著なCPが認められている<sup>11)</sup>。さらに、大陸からの長距離輸送を示す脂質濃度とAl濃度との相関関係も海洋上のバックグラウンド地域で見いだされており、脂質は土壌の巻き上げに伴って放出される有機物に由来するものともされている<sup>15)</sup>。POCの起源の推定は炭素の安定同位体化の測定からも行われた。Chesseletら<sup>24)</sup>は中部太平洋のマーシャル諸島及び西インド諸島のサルガッソ海でエアロゾルを分級捕集して<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C比を測定したが、いずれのサンプルも粒径1 $\mu$ m以上では表面海水の値に一致すること、1 $\mu$ m以下では大陸起源のエアロゾルの値に一致することを見いだした。これらのことから、粗大粒子の炭素は海に、また微小粒子のそれは陸地に、それぞれ由来するものとされ、後者は大陸から長距離輸送されるものと結論された。しかし大陸で放出される気体状炭化水素の<sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C比もエアロゾルのそれと同じ値を有することから、輸送に伴うガスから粒子への変換が起こるかどうかの結論は下されなかった。

ところで、粗大粒子中のPOCは、Na濃度を基準にするとバルクの海水組成の100~10000倍にも濃縮されている。これは表面(1~150 $\mu$ m)海水中の有機炭素濃度がバルク組成のその100~10000倍程度に濃縮されていることに起因しており、粗大粒子中の有機炭素が海水成分に由来するというChesseletらの結論<sup>24)</sup>と一致する。表面海水の有機炭素の主成分はプランクトンに含まれるものであるとされている<sup>14)</sup>。また、表面海水に存在する不飽和脂肪酸がエアロゾル中に見いだされないことから、気圏に放出された後、不飽和脂肪酸は光化学反応により消失している可能性も示唆されている<sup>14)</sup>。

有機エアロゾルの消滅過程として沈着及び反応による消失が考えられる。後者に関する報告はない。PCO濃度を低下させるような反応は遅いと思われるので、エアロゾルとしての有機物の寿命を支配するのは沈着過程であろう。沈着速度から見積もられたサブミクロンエアロゾルの平均寿命は一週間程度である<sup>10)</sup>。脂質及びPOCの沈着に関するデータは中部太平洋で得られている<sup>13)</sup>。湿性沈着が脂質の全沈着フラックスの90%以上を占めていることから、雨による除去過程が重要視されている。

#### 4 ガスから粒子状物質への変換

対流圏の負荷量から計算されたエアロゾルの沈着のフラックスと放出量の見積もりとの間に50%程度のずれ(60~115 $\times 10^6$  t/y)があることから、地球規模でみた場合にガスから粒子状物質への変換が重要であるという指摘がなされている<sup>1,2)</sup>。Duceら<sup>11)</sup>は有機物の粒子化を示す証拠となる生成物がバックグラウンド地域で見つかっていないので放出量の見積もりに問題がある可能性も指摘しているが、大陸性の大気のPOC濃度が海洋性大気のそれと同程度であること、図1の

粒径分布がガスから粒子への変換に伴う特徴的なパターンを示すことなどから、粒子生成過程が重要であると推定している。さらに、マーシャル諸島におけるPOC濃度とAI濃度の比の値からもその可能性が示されている<sup>13)</sup>。この地点はアジア地域における黄砂現象の影響を強く受ける。中国の黄土はPOC/AI比が大きい土壌であるが、その値はほとんど1を超えない。マーシャル諸島でのそれは0.5~70にもなることから、大陸からの長距離輸送に伴う粒子化が起こるものと推定されている。

大陸で放出され、粒子化に寄与している可能性があると考えられている前駆体炭化水素は植物から放出されるイソプレン及びテルペン類である。それらの放出量は前者が $350 \times 10^6$  t-c/y、後者が $480 \times 10^6$  t-C/yと推定され<sup>14)</sup>、前述のHahnによるPOMの全放出量の見積もり<sup>2)</sup>を上回っている。とりわけ、テルペンからのエアロゾル収率が高いとされており、室内実験も多く行われている。エアロゾルへの転換率に着目してそれらの結果をまとめたものを表5<sup>25-30)</sup>に示す。O<sub>3</sub>との暗反応及びNO<sub>x</sub>を添加して光照射を行った系の両方について検討されている。表中の転換率の値はそれぞれの報告のデータをもとに、消失した炭化水素当たりの生成物重量を推定して求めたものである。いずれの実験も実大気に比べ高濃度で行われた。イソプレンからの値は1%以下とされている<sup>25)</sup>。代表的なモノテルペンである $\alpha$ -ピネンの値は2~3%程度から90%の広範囲にばらついている。このばらつきの原因として、エアロゾルへの転換率がテルペン濃度に依存している可能性が示唆されている<sup>14)</sup>。ところで、Yokouchi & Ambe<sup>31)</sup>によれば、森林大気に含まれるテルペン起源のエアロゾル成分としてはピノンアルデヒドしか検出されず、その濃度は2~3 ng·m<sup>-3</sup>である。 $\alpha$ -ピネンの平均濃度が0.1ppb(0.5 $\mu$ g·m<sup>-3</sup>)<sup>32)</sup>程度であること及び表5の転換率の値を考慮するとテルペン起源のエアロゾル濃度が非常に低い低いことが分かるが、このことは転換率が濃度に依存することと関係があるかもしれない。したがって、これらのことを考慮した上で、植物由来のオレフィンの転換率を再評価する必要があるものと思われる。

対流圏の有機エアロゾルの生成・消滅過程に関する理解を深めるためには、さらに、イソプレ

表5 イソプレン及びテルペンからエアロゾルへの転換率の推定値

System	[HC] <sup>b</sup>	Estimated Conversion	Comment	Reference
isoprene + O <sub>3</sub>	5ppm	< 1%	gravimetric	25)
$\alpha$ -pinene + O <sub>3</sub>	0.28ppm	25~90%	volume by EAA	26)
$\alpha$ -pinene + O <sub>3</sub>	360ppm	~50%	gravimetric, flow reactor	27)
$\alpha$ -pinene + NO	2.1ppm	2~3%	gravimetric	28)
$\alpha$ -pinene + NO <sub>x</sub>	10ppm	35~40%	gravimetric	29)
$\beta$ -pinene + NO	1.3ppm	2~3%	gravimetric(?)	30)
limonene + O <sub>3</sub>	1ppm	~100%	nephelometer	30)
limonene + NO	1ppm	~50%	nephelometer	30)
terpinolene + NO	1ppm	~50%	nephelometer	30)

[HC]<sup>b</sup>はイソプレン及びテルペンの初期濃度を表す。

ン・テルペン以外の炭化水素類(ケント類やアルデヒド類を含む)からの粒子状物質への転換及びエアロゾルなどの固相表面上での不均一相反応に基づく粒子状物質の生成などの情報も必要である。

## 5 今後の研究課題

地球規模での有機エアロゾルの生成・消滅過程及びその環境影響に関する情報はまだ不十分である。これらの知識を深めるためには、以下の項目の研究が不可欠と思われる。

- (1) 航空機や船舶等を利用した世界のバックグラウンド地域の濃度データを得ること。高度分布や季節変化の情報もこれに含まれる。
- (2) 組成・成分分析を更に進め、人為活動の寄与の大きさを評価できる指標ないしは手法を開発すること。
- (3) 放出フラックスが大きい自然起源の炭化水素類からのエアロゾルへの転換率を知ること。
- (4) 黒色粒子状炭素濃度の測定と、放射バランスへの影響評価を行うこと。
- (5) 雲などの液滴の生成・消滅過程への有機エアロゾル成分の影響評価を行うこと。

## 引用文献

- 1) Duce, R. A. (1978) : Speculations on the budget of particulate and vapor phase non-methane organic carbon in the global troposphere. *Pure Appl. Geophys.*, **116**, 244-273.
- 2) Hahn, J. (1980) : Organic constituents of natural aerosols. *Ann. New York Acad. Sci.*, **338**, 359-376.
- 3) Andreae, M. O. (1983) : Soot carbon and excess fine potassium: Long-range transport of combustion-derived aerosols. *Science* **220**, (19 July), 1148-1151.
- 4) Hansen, A. D. A. and H. Rosen (1984) : Vertical distributions of particulate carbon, sulfur, and bromine in the arctic haze Alaska. *Geophys. Res. Lett.*, **11**(5), 381-384.
- 5) Rosen, H. and A. D. A. Hansen (1984) : Role of combustion-generated carbon particles in the absorption of solar radiation in the arctic haze. *Geophys. Res. Lett.*, **11**(5), 461-464.
- 6) Clarke, A. D. and R. J. Charlson (1985) : Radiative properties of the background aerosol: absorption component of extinction. *Science*, **229**, 263-265.
- 7) Garrett, W. D. (1978) : The impact of organic material on cloud and fog processes. *Pure Appl. Geophys.*, **116**, 316-334.
- 8) Gill, P. S., T. E. Graedel and C. J. Weschler (1983) : Organic films on atmospheric aerosol particles, fog droplets, rain drops, and snowflakes. *Rev. Geophys. Space Phys.*, **21**(4), 903-920.
- 9) Jaenicke, R. (1978) : The role of organic material in atmospheric aerosols. *Pure Appl. Geophys.*, **116**, 283-292.
- 10) Prospero, J. M., R. J. Charlson, V. Mohnen, R. Jaenicke, A. C. Delany, J. Moyers, W. Zoller and K. Rahn (1983) : The atmospheric aerosol system: an overview. *Rev. Geophys. Space Phys.*, **21**(7), 1607-1629.
- 11) Duce, R. A., V. A. Mohnen, P. R. Zimmerman, D. Grosjean, W. Cautreels, R. Chatfield, R. Jaenicke, J. A. Ogren, E. D. Pellizzari and G. T. Wallace (1983) : Organic material in the global

- troposphere. *Rev. Geophys. Space Phys.*, **21**(4), 921-952.
- 12) Eichmann, R., G. Ketseridis, G. Schebeske, R. Jaenicke, J. Hahn, P. Warneck and C. Junge (1980) : N-alkane studies in the troposphere-II: gas and particulate concentrations in Indian Ocean air. *Atmos. Environ.*, **14**, 695-703.
  - 13) Zafiriou, O. C., R. B. Gagosian, E. T. Peltzer, J. B. Alford and T. Loder (1985) : Air-to-sea fluxes of lipids at Enewetak Atoll. *J. Geophys. Res.*, **90**(D1), 2409-2423.
  - 14) Schneider, J. and R. B. Gagosian (1985) : Particle size distribution of lipids in aerosols off the coast of Peru. *J. Geophys. Res.*, **90**(D5), 7889-7898.
  - 15) Gagosian, R. B., O. C. Zafiriou, E. T. Peltzer and J. B. Alford (1982) : Lipids in aerosols from the tropical North Pacific: temporal variability. *J. Geophys. Res.*, **87**(C13), 11133-11144.
  - 16) Simoneit, B. R. T. (1984) : Organic matter of the troposphere-III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States. *Atmos. Environ.*, **18**(1), 51-67.
  - 17) Simoneit, B. R. T. and M. A. Mazurek (1982) : Organic matter of the troposphere-II. Natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States. *Atmos. Environ.*, **16**(9), 2139-2159.
  - 18) Simoneit, B. R. T. (1984) : Application of molecular marker analysis to reconcile sources of carbonaceous particles in tropospheric aerosols. *Sci. Total Environ.*, **36**, 61-72.
  - 19) Wolff, G. T., N. A. Kelly, M. A. Ferman and M. L. Morrissy (1983) : Rural measurements of the chemical composition of airborne particles in the eastern United States. *J. Geophys. Res.*, **88**(C15), 10769-10775.
  - 20) Stevens, R. K., T. G. Dzubay, C. W. Lewis and R. W. Shaw, Jr. (1984) : Source apportionment methods applied to the determination of the origin of ambient aerosols that effect visibility in forested areas. *Atmos. Environ.*, **18**(2), 261-272.
  - 21) Gaffney, J. S., R. L. Tanner and M. Phillips (1984) : Separating carbonaceous aerosol source terms using thermal evolution, carbon isotopic measurements, and C/N/S determinations. *Sci. Total Environ.*, **36**, 53-60.
  - 22) Cooper, J. A., L. A. Currie and G. A. Klouda (1981) : Assessment of contemporary carbon combustion source contributions to urban air particulate levels using carbon-14 measurements. *Environ. Sci. Technol.*, **15**(9), 1045-1050.
  - 23) Gurrie, L. (1980) : Origin of carbonaceous species in the atmosphere deduced by radiocarbon. *In: Sampling and Analysis of Toxic Organics in the Atmosphere*. ASTM STP 721. American Society for Testing and Materials, 120-138.
  - 24) Chesselet, R., M. Fontugne, P. Buat-Menard, U. Ezat and C.E. Lambert (1981) : The origin of particulate organic carbon in the marine atmosphere as indicated by its stable carbon isotopic composition. *Geophys. Res. Lett.*, **8**(4), 345-348.
  - 25) Kamens, R. M., M. W. Gery, H. E. Jeffries, M. Jackson and E. I. Cole (1982) : Ozone-isoprene reactions: product formation and aerosol potential. *Int. J. Chem. Kinet.*, **14**, 955-975.
  - 26) Kamens, R. M., H. E. Jeffries, M. W. Gery, R. W. Wiener, K. G. Sexton and G. B. Howe (1981) : The impact of  $\alpha$ -pinene on urban smog formation : an outdoor smog chamber study. *Atmos. Environ.*, **15**(6), 969-981.
  - 27) Hull, L. A. (1981) : Terpene ozonolysis products. *In: Atmospheric Biogenic Hydrocarbons*, vol. 2, Bufalini, J.J. and R.R. Arnts (eds.), Ann Arbor Science, MA, 161-186.
  - 28) Kaiserman, M. J. and E. W. Corse (1981) : Aerosols and carbon balance in hydrocarbons. vol. 2, Bufalini, J. J. and R. R. Arnts (eds.), Ann Arbor Science, MA, 139-160.



- 29) Schwartz, W. (1974) : Chemical characterization of model aerosols. EPA-650/3-74-011, U.S. Environmental Protection Agency, 25p.
- 30) Schuetzle, D. and R. A. Rasmussen (1978) : The molecular composition of secondary aerosol particles formed from terpenes. *J. Air Pollut. Contr. Assoc.*, **28**(3), 236-240.
- 31) Yokouchi, Y. and Y. Ambe (1985) : Aerosols formed from the chemical reaction of monoterpenes and ozone. *Atmos. Environ.*, **19**(8), 1271-1276.
- 32) Yokouchi, Y. and Y. Ambe (1985) : Aerosol particles formed from the products of chemical reaction of terpenes with ozone. *In: A Study on the Behavior of Monoterpenes in the Atmosphere. Res. Rep. Natl. Inst. Environ. Stud.*, **76**, 38-63.

3

## 環境大気中の黒色炭素粒子について The Particulate Black Carbon in the Atmosphere

水落元之<sup>1</sup>

Motoyuki MIZUOCHI<sup>1</sup>

### 要旨

大気中に浮遊する黒色炭素粒子は不完全燃焼により生成する不定形な元素状物であり、その大部分は植物体の燃焼によるものであり、その80%程度が農業活動によって放出されている。大気中の存在量は、成層圏で0~10ng/m<sup>3</sup>、陸域のバックグラウンド地域で0.1~2 μg/m<sup>3</sup>、海洋上で10~50ng/m<sup>3</sup>、都市域で1~20 μg/m<sup>3</sup>程度である。気候へ与える影響としては、太陽光を効率良く吸収するため、温室、冷却両方の効果が考えられており、特に、北極地域のような高アルベド地域では、温室効果が考えられている。また大規模な森林火災などの野火の場合は、広い地域にわたって、入射光量を減少させ、気温の低下を引き起こすことが知られている。

### Abstract

The suspended particulate black carbon in the atmosphere is an impure form of the element produced mostly by the incomplete combustion of biomass, and 80% of them are emitted by agricultural activity. Atmospheric concentration of black carbon is 0-10 ng/m<sup>3</sup> in the stratosphere, 0.1-2 μg/m<sup>3</sup> in the background region of land, 10-50ng/m<sup>3</sup> in the marine and 1-20 μg/m<sup>3</sup> in the urban site. It has been thought that black carbon would play role of climate change by both green house and cooling effects. In particularly, the green house effects is more important at the high albedo region like the Arctic. And in case of large scale wildfire, it has been well known that emitted black carbon attenuate sunlight and then cause decreasing of atmospheric temperature widely.

### 1 緒言

大気中に浮遊する黒色炭素粒子は以下のように定義されている。化石燃料あるいは、生物の不完全燃焼によって生ずる。その大部分は、不定形な元素状物で、60%以上の炭素を含み、他に主として水素、酸素、窒素、硫黄を成分としている<sup>1)</sup>。

近年化石燃料の消費の増加、あるいは人間活動の増大に伴って、環境大気中での濃度は増加傾

---

1. 国立公害研究所 技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2

Engineering Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

向にあり、都市環境への影響等、現在の環境問題の大きなトピックスとなっている<sup>2)</sup>。また「核の冬」を引き起こす主要物質と考えられており、大きな議論がなされている<sup>3,6)</sup>。

## 2 分析法について

黒色炭素粒子の分析には以前から光を用いた方法が用いられてきた。スモークメーターと言われているものである。原理はフィルター上に捕集された試料の「黒さ」を可視光の吸収の割合で決定し、大気濃度に変換するものである。環境濃度を連続的に測定する装置としては、Hansenら<sup>7)</sup>が開発したaethalometerがある。これはフィルター上に試料を捕集しながら、捕集面の「黒さ」の増加を連続的に測定する装置である。彼らはこの装置を航空機に搭載し、北極地域の黒色炭素粒子の鉛直分布を測定した。またaethaloとはギリシャ語で、すすに原因する黒さである。

## 3 性状について

Medaliaら<sup>8)</sup>によって示された黒色炭素粒子の組成を表1に示す。カーボンブラックでは元素状炭素が大部分を占めるが、ディーゼルエンジンから排出されるものは、元素状炭素と塩化メチレン、トルエンに溶解する成分からなっている。筆者ら<sup>9)</sup>は環境大気中の黒色炭素粒子の大部分が、有機溶媒、水に溶解しない元素状炭素と考えられることを示した。図1にCharlsonら<sup>10)</sup>によって示された、元素状炭素の模式的構造を示す。また図2にAkhterら<sup>11)</sup>によって示された、ヘキサンを実験室的に燃焼させ生成した黒色炭素粒子の形状を示す。表面に種々の官能基を持っている。

表1 種々の黒色炭素粒子の組成

Sample	Percent Elemental Carbon	Percent Ash	Weight Loss (N <sub>2</sub> , 910°C)	Percent Extractable in	
				Methylene Chloride and Toluene	Water
Carbon black (furnace black)	98	0.27	1.5	0.13	0.90
Chimney soot from wood-burning fireplace	0.024	21.8	48.0	15.8	14.2
Blended chimney soots from domestic coal fires	0.36	24.6	52.4	35.6	19.0
Soot from "soot box" of domestic oil furnace	0.83	53.8	43.7	0.64	50.7
Soot from small diesel engine	51	2.2	49.2	51.1	3.6
Urban dust	0.47	64.6	36.2	2.9	27.0

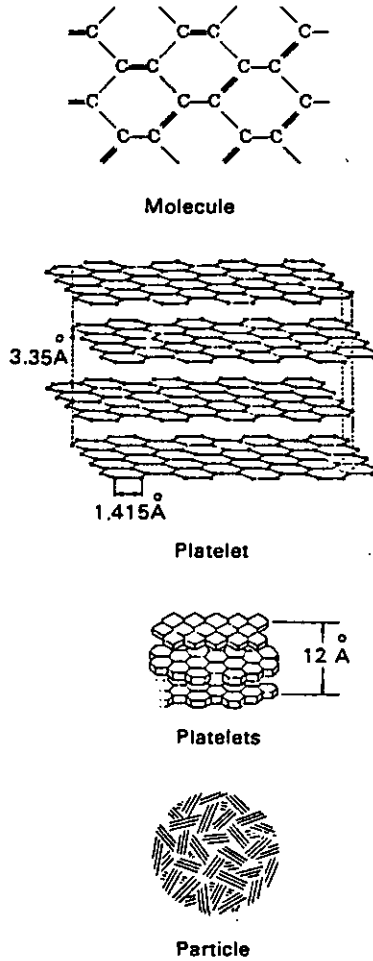


図1 元素状炭素の模式的構造

粒径分布は、黒色炭素粒子の発生が燃焼によるものであるため、 $1\mu\text{m}$ 以下のサブミクロン領域に存在するものと思われ、一度大気中に放出されると非常に除去されにくいと考えられる。

Rosenら<sup>12)</sup>は北極地域で捕集された黒色炭素粒子のラマンスペクトルを測定した。図3に示したようにそのスペクトルは、カーボンブラックあるいはグラファイト等と非常に酷似している。

#### 4 発生源について

大気中の黒色炭素粒子の発生源は以下の四つが考えられる。

- ① 都市域の大規模な火災によるもの
- ② 森林火災等の大規模な野火によるもの
- ③ 農業活動に伴う、いわゆる野焼き等によるもの

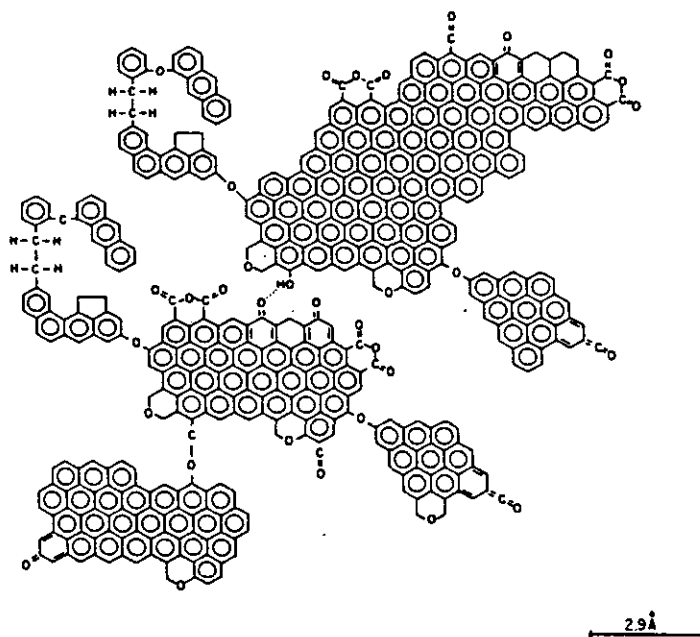


図2 ヘキサンを燃焼させ生成した黒色炭素粒子の構造

④ 化石燃料等の燃焼による人為的発生によるもの。

①については核の冬の問題で最近特に言われているような熱核戦争等の特別な場合にのみ限られる<sup>3)</sup>。②～④については、Goldbergにより、地球規模での発生量を推定したものがまとめられている<sup>1)</sup>。②、③を合わせて、植物の燃焼により、年間 $500 \sim 1700 \times 10^{12} \text{g}$ の黒色炭素粒子が排出され、全体の排出量の99%以上を占めており、そのうちの80%程度が農業活動によるものである<sup>13)</sup>。しかし我が国のような工業国という限られた地域を考えると④が発生源として重要である。

表2にCharlsonら<sup>10)</sup>によって報告された使用燃料別の発生量を示す。単位使用燃料当たりの発生量はディーゼル燃料が多く、次にジェットAが続く。天然ガス、ガソリンからの発生は非常に少なく、発電に使用されている燃料からの発生も少ない。図4にCassら<sup>14)</sup>によって報告された、ロサンゼルス地域での発生源別の割合を示す。図中、上が全有機エアロゾルについて、下が黒色炭素粒子について表している。全有機エアロゾルでは、ガソリン自動車、ディーゼル交通機関、固定発生源がそれぞれ10～20%程度の割合を占めるが、黒色炭素粒子では、60%がディーゼル交通機関によるものである。

## 5 環境大気中の黒色炭素粒子

Clarke<sup>15)</sup>は黒色炭素粒子の存在量を成層圏で $0 \sim 10 \text{ng/m}^3$ 、上部対流圏及び海洋上で $4 \sim 15$

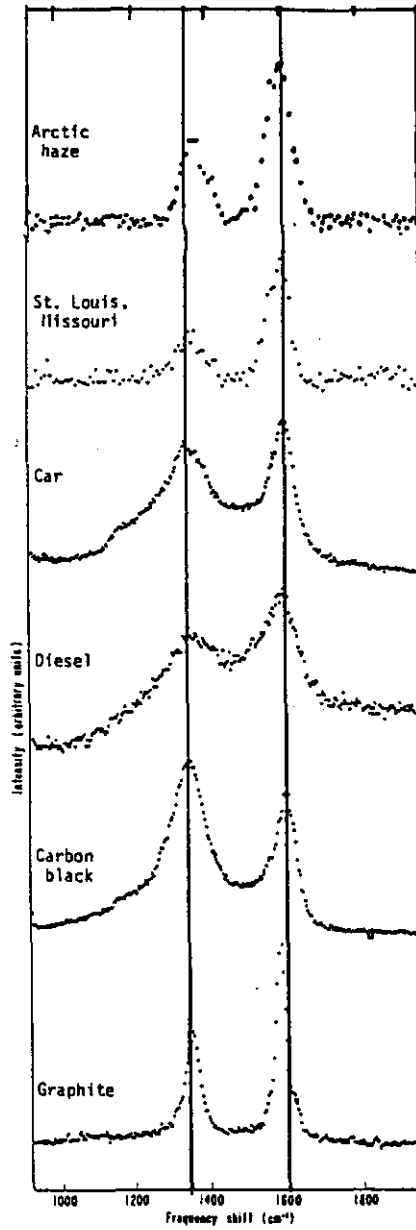


図3 北極地方で捕集されたエアロゾルのラマンスペクトル

ng/m<sup>3</sup>, 陸域の対流圏のバックグラウンド濃度として100~2000ng/m<sup>3</sup>, 都市工業地域で1000~20000ng/m<sup>3</sup>と推定している。Andreaeら<sup>16)</sup>は太西洋及び太平洋上で測定を行い, それぞれ北米大陸より3000km程度離れた地点で, 40ng/m<sup>3</sup>, 14ng/m<sup>3</sup>との結果を得た。また同時に測定されたカリウム濃度との比較から, 洋上で観測された黒色炭素粒子の大部分は植物体の燃焼に

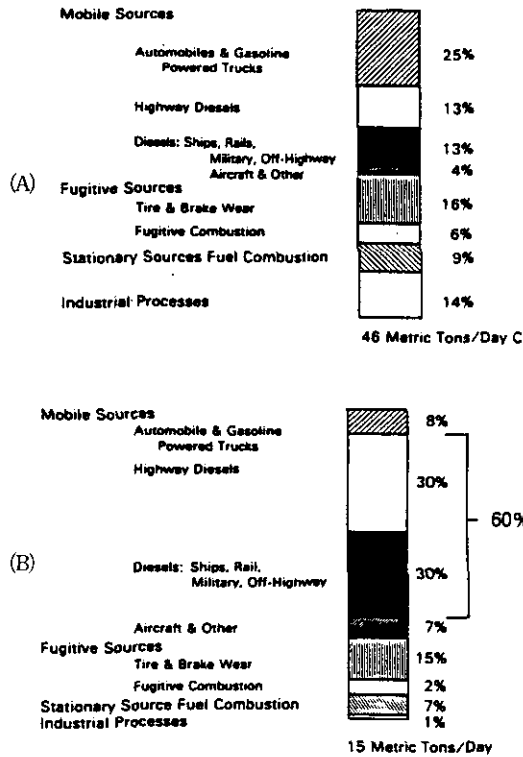


図4 種々の発生源から排出される有機エアロゾル(A)及び黒色炭素粒子(B)の割合

表2 使用燃料別の黒色炭素粒子の発生量

Fuel	Source	(grams black carbon/kg)
Natural gas	Steam generator	$3 \times 10^{-4}$
	Domestic water heater	0.1
	Heating boiler	0.01-0.07
Gasoline	Automobile engine	0.1
	Diesel	Automobile engine
Jet A	Truck/bus engine	0.6-1
	Aircraft turbine	0.5-3
Fuel Oil	Utility turbihe, 20MW.	0.08
Number 2		

よるものであると推定している。

Walffら<sup>17)</sup>はアメリカ合衆国の各地で測定を行い、大都市域で年平均 $5 \sim 15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、他地域で $1 \sim 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ という結果を得た。エアロゾル全体に占める割合は $5 \sim 10\%$ であった。国内においても筆者ら<sup>18)</sup>が夏期の高崎市で、 $10 \sim 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度の結果を得た。

Rosenら<sup>12)</sup>は北極地域において冬期に黒色炭素粒子の存在割合が高くなることを報告した。さ

らにaethrometerを用い、同地域での鉛直分布を測定した<sup>19)</sup>。結果を図5に示す。高度約1 kmの地点に $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度の黒色炭素粒子が層状に存在していることが認められた。Ottar<sup>20)</sup>はユーラシア大陸から北極地域へ大気汚染物が移流していくという見解を示しており、この報告では黒色炭素粒子については言及していないが、上空に認められた高濃度な黒色炭素粒子は移流によるものであると考えられる。

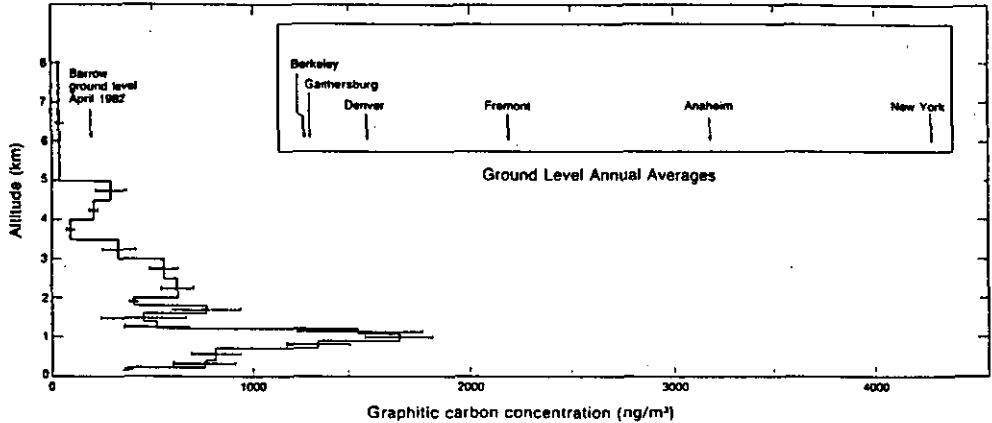


図5 北極地域での黒色炭素粒子の鉛直分布

Glenら<sup>21)</sup>はカリフォルニア州の測定局で1958年から1980年まで測定されていたKm units (Hallら<sup>22)</sup>)から、黒色炭素粒子濃度の経年変化を報告した。石炭から石油への燃料の切り換えに伴い、60年代から70年代にかけて徐々に減少し、70年代後半からディーゼル車の増加に伴い、若干ではあるが増加する傾向にあった。

海洋あるいは、湖沼の堆積沈殿物中の黒色炭素粒子濃度を調べることによって、過去における山火事あるいは人間活動、主として農業活動の影響を知ることができる。Cwynarら<sup>23,24)</sup>はカナダのGreenleaf Lakeの堆積沈殿物の測定から過去500年間に6回の山火事があったことを見いだした。Suman<sup>25)</sup>はパナマ湾での測定結果より、パナマ湾岸地域の農業活動により年間 $63 \times 10^{10}\text{g}$ の黒色炭素粒子が大気中に放出され続けていることを示した。またGriffinら<sup>26-28)</sup>は、Lake Michiganでの測定で、発生源により黒色炭素粒子の形状が違うことから、年代別の発生源寄与を推定した。1900年までは黒色炭素粒子の大部分が植物体の燃焼によるものであったが、それ以後沈殿物に含まれる量も急激に増加し、それに伴い、化石燃料の燃焼に起因する粒子の割合が増大している。

## 6 大気化学反応への影響

黒色炭素粒子は、大気中の不均一反応に寄与するのではないかと考えられ研究が行われてき



た。Changら<sup>29)</sup>はアセチレンを燃焼させ、実験室的に発生させた黒色炭素粒子とアンモニア(NH<sub>3</sub>)との反応で、高温ではアミン、アミド、ニトリル類が、低温ではアンモニア化合物が生成することを、ESCAを用いた実験により見いだした。彼らは黒色炭素粒子表面に存在する水酸基あるいはカルボキシル基にNH<sub>3</sub>が付加し、上記の物質が生成するとしている。予想される反応径路を図6に示す。

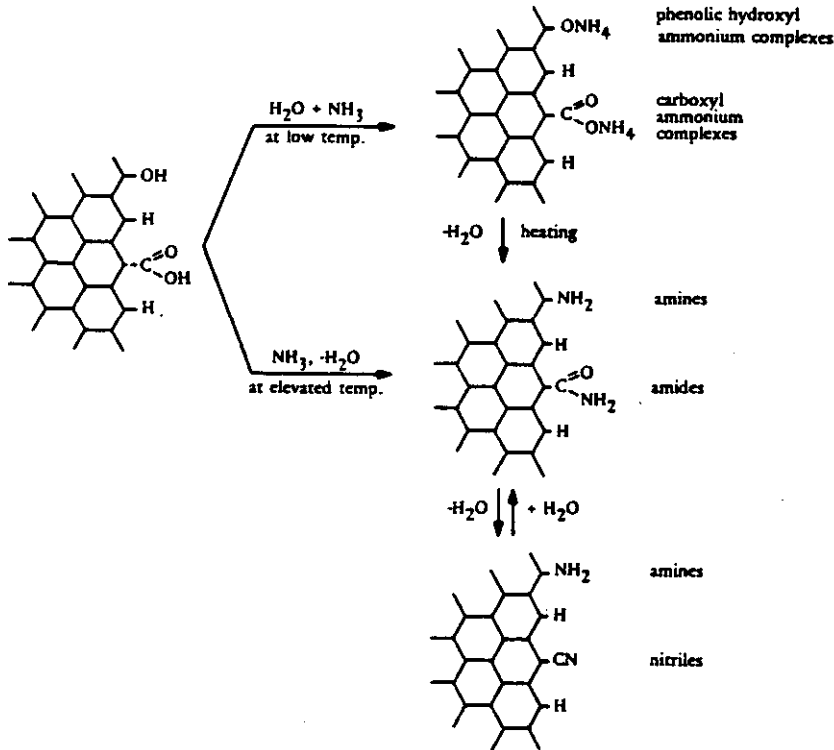


図6 黒色炭素粒子表面上でのアンモニアの反応

Schyerら<sup>30)</sup>は黒色炭素粒子上には乾燥空気中では、二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)、二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)のいずれも化学吸着しないことを示した。しかし、SO<sub>2</sub>とNO<sub>2</sub>を共存させると、NO<sub>2</sub>が酸化剤として働き、SO<sub>2</sub>の酸化吸着を促進させるのではないかとの見解を示した。Coferら<sup>31)</sup>は、相対湿度65%、NO<sub>2</sub>共存下の黒色炭素粒子上でSO<sub>2</sub>のサルフェートへの変換が起こることを示した。Rogowskiら<sup>32)</sup>は、黒色炭素粒子を懸濁させた水溶液中にNO<sub>2</sub>を共存させたSO<sub>2</sub>を通すと、SO<sub>2</sub>がサルフェートへ変換されることを示した。この酸化反応は、酸素の存在に関係がなく、黒色炭素粒子、NO<sub>2</sub>のいずれかが共存しない系では、変換率は非常に小さなものとなった。

Butlerら<sup>33)</sup>は黒色炭素粒子上へ多環芳香族炭化水素(PAH)が吸着し、表面でニトロ化反応が進むことを示した。

いずれの場合も環境大気中の濃度では、化学反応への影響はそれほど大きなものではないと考えられている。

## 7 環境へ与える影響

黒色炭素粒子は可視光を非常に良く吸収する。したがってそれが存在する大気層の厚さや、高度によって、二酸化炭素で考えられていると同様な温室効果と反対の冷却効果両方の影響を与えるとされている<sup>34)</sup>。

Porchら<sup>35)</sup>はRosenら<sup>12)</sup>によって北極地域で観測された黒色炭素粒子濃度(図5)を基にモデル計算を行い、気候へ与える影響を推定した。その結果、春期の快晴時に0.06K/d程度の地表付近での温度上昇が考えられるとした。また彼らは、このような温室効果が考えられるのは、極地域のような高アルベド地域であり、地球全体では黒色炭素粒子の影響はCO<sub>2</sub>による温室効果の80分の1程度であろうと結論している。

Warrenら<sup>36)</sup>は降雪中に重量比でわずか1ppmの黒色炭素が存在することによって、アルベドが5~15%減少することを示した。またChylecら<sup>37)</sup>は黒色炭素粒子が雪の結晶の内部に存在する場合と外部に存在する二つの場合について検討を行い、後者に比較して前者の場合に、アルベドの減少が大きいことを示した。したがって、環境大気中での黒色炭素粒子の増加は、降雪のアルベドの低下を引き起こし、中緯度から高緯度の地域の融雪を促進し、それに伴う気候変動の可能性を示唆している<sup>38)</sup>。

核の冬は、核爆弾の爆発とそれに伴う大規模な火災によって、成層圏まで大量に吹き上げられた黒色炭素粒子が、太陽光を遮るために引き起こされると考えられている。計算機シミュレーションでは、最悪の場合、30~40℃の温度低下が数か月にわたって続くとされている<sup>3,4)</sup>。

大規模な森林火災に伴う黒色炭素粒子で気候が変化した例としては、1950年9月24日から30日にかけて、カナダのアルバータ州北西部とブリティッシュ・コロンビア州北東部で発生した火災の事例があげられる。4万km<sup>2</sup>の地域が消失し、火災による煙は、カナダのほぼ全域及びアメリカ合衆国東部全域を覆い、さらに西ヨーロッパ全域で観測された。ワシントンでは太陽の入射量が54%減少し、4℃の気温低下があったと見積もられている<sup>39,40)</sup>。

現在黒色炭素粒子が人間活動に最も大きな影響を与えているのは、都市域での視程減少に大きく寄与していることである。Pratsinisら<sup>41)</sup>はロサンゼルス地域の視程減少の原因の20%程度が黒色炭素粒子によるものだと結論している。Trijonisら<sup>42)</sup>はカリフォルニア地域で、現在のペースでディーゼル車が増加すると、1990年代初頭には黒色炭素粒子の視程減少への寄与が現在の5~20%から13~40%へ増大すると指摘している。

## 8 消失

大気中に放出された黒色炭素粒子の消失過程としては以下の二つが考えられる。

①レインアウト、ウォッシュアウトによるもの(湿性沈着)

②重力沈降によるもの(乾性沈着)

Ogrenら<sup>43)</sup>は北米のシアトルとスウェーデンで湿性、乾性沈着の検討を行った。シアトルでは1980年の秋期に、湿性沈着フラックス $0.9\sim 13.3\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 、乾性沈着フラックス $0.4\sim 3.3\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ を得た。また湿性沈着の割合は52~93%であった。スウェーデンでは1981年4~8月に湿性沈着の検討を行い、 $6\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ の湿性沈着フラックスを得た。シアトル、スウェーデンともほぼ同様な結果を得たが、シアトルでは大気中にスウェーデンの10倍程度の黒色炭素粒子が存在している。つまりスウェーデンでは、降水等によって黒色炭素粒子が除去されやすいことを示している。これは、本来疎水性である黒色炭素粒子がドイツ地方等からの長距離輸送の過程で、親水性の表面を持ったことを示唆している。この表面は硫酸ではないかと考えられ、酸性物質のキャリアーとしての可能性を今後検討していく必要がある。

## 9 結 言

大気中の黒色炭素粒子は可視光を非常に良く吸収するため、温室、冷却いずれの効果も大気にも与えるとされている。また大規模な森林火災の場合、広い地域にわたって、太陽の入射光量を減少させ、気温低下を引き起こすことが知られている。また降雪のアルベドを低下させるなど、その「黒さ」ゆえ、環境中へ潜在的な大きな影響力を持っていると考えられる。この影響力を予測するため、今後、陸上、洋上を問わず、成層圏をも含めた地球規模での詳細な観測が必要である。

## 引 用 文 献

- 1) Golberg, E.D. (1985) : Black carbon in the environment. John Wiley & Sons, Inc., New York, p. 2.
- 2) Budiansky, S. (1980) : New attention for atmospheric carbon. Environ.Sci.Tech., 14, 1430-1432.
- 3) Turco, R.P., O.B. Toon, T.P. Ackerman, J.B. Pollack and C. Sagan (1983) : Nuclear winter : Global consequences of multiple nuclear explosions. Science, 222, 1283-1292.
- 4) Covey, C., S.H. Schneider and S.L. Thompson (1984) : Global atmospheric effects of massive smoke injections from a nuclear war : Results from general circulation model simulations. Nature, 308, 21-25.
- 5) Teller, E. (1984) : Widespread after-effects of nuclear war. Nature, 310, 621-624.
- 6) ターコ, R.P., O.B. ツーン, T.P. アッカーマン, J.B. ポラック, C. セガン(1984) : 核戦争は気候をどう変えるか, サイエンス, 14, 12-25.
- 7) Hansen, A.D.A. (1982) : Real time measurement of the absorption coefficient of aerosol particles. Appl.Opt., 21,3060-3062.
- 8) Medalia, A.I. (1981) : Forms of particulate carbon in soot and carbon black. Extended Abstracts, Program. Biennial Conference Carbon, 15th, 480-481.
- 9) 水落元之・福山 力(1985) : 大気浮遊粒子状炭素の分析法に関する検討, 第20回大気汚染学会要旨

- 集, 608.
- 10) Charlson, R.J. and J.A. Ogren (1982) : The atmospheric cycle of elemental carbon. *In: Particulate Carbon*, G.T. Wolff and R.L. Klimisch (eds.) Plenum Press, New York, 3-18.
  - 11) Akhter, M.S., A.R. Chughtai and D.M. Smith (1985) : The structure of hexane soot. I. Spectroscopic studies. *Appl. Spectrosc.*, **39**, 143-153.
  - 12) Rosen, H. and T. Novakov (1981) : Soot in the arctic. *Atmos. Environ.*, **15**, 1371-1374.
  - 13) Seiler, W. and P.J. Crutzen (1980) : Estimates of gross and net fluxes of carbon between the biosphere and the atmosphere from biomass burning. *Clim. Change*, **2**, 207-247.
  - 14) Cass, G.R., P.M. Boone and E.S. Macias (1982) : Emission and air quality relationships for atmospheric carbon particles in Los Angeles. *In: Particulate Carbon*, G.T. Wolff and R.L. Klimisch (eds.) Plenum Press, New York, 207-243.
  - 15) Clarke, A.D., R.E. Weiss and R.J. Charlson (1984) : Elemental carbon aerosols in the urban, rural and remote-marine troposphere and in the stratosphere : Inference from light absorption data and consequences regarding radiative transfer. *Sci. Total Environ.*, **36**, 97-102.
  - 16) Andreae, M.O., T.W. Andreae, R.J. Ferek and H. Raemdonck (1984) : Long range transport of soot carbon in the marine atmosphere. *Sci. Total Environ.*, **36**, 73-80.
  - 17) Walff, G.T., P.J. Groboki, S.H. Cadle and R.J. Countess (1982) : Particulate carbon at various locations in the United States. *In: Particulate Carbon*. G.T. Wolff and R.L. Klimisch (eds.) Plenum Press, New York, pp297-315.
  - 18) 水落元之・福山 力・薩摩林光(1985) : 夏期の高崎市における有機エアロゾルの挙動. 第3回エアロゾル科学・技術研究討論会要旨集, 58-60.
  - 19) Rosen, H. and A.D.A. Hansen (1984) : Role of combustion-generated carbon particles in the absorption of solar radiation in the arctic haze. *Geophys. Res. Lett.*, **11**, 461-463.
  - 20) Ottar, B. (1981) : The transport of airborne pollutants to the arctic region. *Atmos. Environ.*, **15**, 1439-1445.
  - 21) Glen, R.C., H.C. Martha, J.J. Shan and J.J. Huntzicker (1984) : Elemental carbon concentrations : Estimation of an historical data base. *Atmos. Environ.*, **18**, 153-161.
  - 22) Hall, S.R. (1952) : Evaluation of particulate concentrations with collecting apparatus. *Anal. Chem.*, **24**, 996-1000.
  - 23) Cwynar, L.C. (1977) : Recent fire history of Barron Township, Algonquin Park. *Can. J. Bot.*, **55**, 1524-1538.
  - 24) Cwynar, L.C. (1978) : Recent history of fire and vegetation from laminated sediment of Greenleaf Lake, Algonquin Park, Ontario. *Can. J. Bot.*, **56**, 10-21.
  - 25) Suman, D. (1983) : Agricultural burning in Panama and Central America. Ph. D. Thesis, University of California at San Diego.
  - 26) Griffin, J.J. and E.D. Goldberg (1979) : Morphologies and origin of elemental carbon in the environment. *Science*, **206**, 563-565.
  - 27) Griffin, J.J. and E.D. Goldberg (1981) : Sphericity as a characteristic of solids from fossil fuel burning in a Lake Michigan sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 763-769.
  - 28) Griffin, J.J. and E.D. Goldberg (1983) : Impact of fossil fuel combustion on sediments of Lake Michigan : A reprise. *Environ. Sci. Tech.*, **17**, 244-245.
  - 29) Chang, S.G. and T. Novakov (1975) : Formation of pollution particulate nitrogen compounds by NO-soot and NH<sub>3</sub>-soot gas particle surface reactions. *Atmos. Environ.*, **9**, 495-504.
  - 30) Schryer, D.R., W.R. Cofer, III and R.S. Rogowski (1980) : Synergistic effects in trace gases-aerosol interactions. *Science*, **209**, 723.

- 31) Cofer, W.R., D.R. Schryer and R.S. Rogowski (1980) : The enhanced oxidation of SO<sub>2</sub> by NO<sub>2</sub> on carbon particulates. *Atmos.Environ.*, **14**, 571-575.
- 32) Rogowski, R.S., D.R. Schryer, W.R. Cofer, III and R.A. Edahl, Jr. (1982) : Oxidation of SO<sub>2</sub> by NO<sub>2</sub> and air in aqueous suspension of carbon. *In: Heterogeneous Atmospheric Chemistry*. D.R. Schrey (*eds.*). Geophysical Monograph 26, Washington, D.C., 174-177.
- 33) Butler, J.D. and P. Crossley (1981) : Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on soot particles. *Atmos.Environ.*, **15**, 91-94.
- 34) Toon, O.W. and J.B. Pollack (1980) : Atmospheric aerosols and climate. *Am.Sci.*, **68**, 268-277.
- 35) Porch, W.E. and M.C. MacCracken (1982) : Parametric study of the effects of arctic soot on solar radiation. *Atmos.Environ.*, **16**, 1365-1371.
- 36) Warren, S.G. and W.J. Wiscombe (1981) : A model for the spectral albedo of snow. : Snow containing atmospheric aerosols. *J.Atmos.Sci.*, **37**, 2734-2745.
- 37) Chylec, P., V. Ramaswamy and V. Srivastava (1983) : Albedo of soot-contaminated snow. *J. Geophys.Res.*, **88**, 10837-10843.
- 38) Chylec, P., V. Ramaswamy and V. Srivastava (1984) : Graphitic carbon content of aerosols, cloud and snow, and its climatic implications. *Sci.Total Environ.*, **36**, 117-120.
- 39) Wexler, H. (1950) : The great smoke pall - September. *Weatherwise*, 24-30,
- 40) Smith, C.D. (1950) : The widespread smoke layer from Canadian forest fires during late September 1950. *Mon. Weather Rev.*, 78.
- 41) Partsinis, S., E.C. Ellis, T. Novakov and S.K. Friedlander (1984) : The carbon containing component of the Los Angeles aerosol : Source apportionment and contributions to the visibility budget. *J.Air.Poll.Contr.Assoc.*, **34**, 643-650.
- 42) Trijonis, J. (1984) : Effect of diesel vehicles on visibility in California. *Sci.Total.Environ.*, **36**, 131-140.
- 43) Ogren, J.A., P.J. Groblicki and R.J. Charlson (1984) : Measurement of the removal rate of elemental carbon from the atmosphere. *Sci.Total Environ.*, **36**, 329-338.

4

砂漠起源エアロゾルの輸送と放射特性

Transport and Radiative Characteristics of Desert Aerosols

中根英昭<sup>1</sup>・笹野泰弘<sup>1</sup>

Hideaki NAKANE<sup>1</sup> and Yasuhiro SASANO<sup>1</sup>

要 旨

砂漠化の進行に伴い増加しつつある砂漠起源のエアロゾルについて、長距離輸送の実態把握と機構の解明、大気加熱・冷却効果(放射特性)に焦点を当て、典型的な研究をレビューするとともに、残された課題を指摘した。

長距離輸送の項では、サハラ砂漠起源のエアロゾル(サハラダスト)と黄砂を取り上げた。

放射特性の項ではサハラダストによる大気加熱・冷却率の高度分布について論じた。

今後の課題として重要なことは、3次元的な把握や時間的に連続した観測を通じた定量的な取り扱い、エアロゾルの光学的性質に関する観測と理論的・実験的研究である。

Abstract

Recent researches on desert aerosols which have been increasing due to desertification were reviewed. The main topics here were;

- (1) long-range transport of desert aerosols and,
- (2) radiation balance changes caused by the existence of desert aerosols.

Results of some important studies were described and problems to be solved were pointed out. The Saharan dust and the Asian dust or yellow sand were described as exsamples of long-range transport. Optical properties of the Saharan dust were discussed as well as the vertical profiles of heating and cooling rates of the atmosphere. Comprehensive and quantitative understanding of the desert aerosols is essential, which requires three-dimensional and continuous observations and theoretical as well as experimental studies on the optical properties of desert aerosols.

1 はじめに

近年の砂漠化によって、九州と四国を合わせた面積に当たる500~700万haの農地や放牧地が毎年失われている。特にアフリカでは、砂漠化と飢餓の悪循環が大きな問題になっている。また、アマゾン川流域では、森林破壊による砂漠化とその結果生じる気候影響が憂慮されている。

1. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2

Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

図1に砂漠化の進行している地域を示した<sup>1)</sup>。

この増加しつつある砂漠を起源とするエアロゾルは、1960年代後半から、気候・気象学、さらに、海洋や地質に関連した研究者によって注目され、数多くの研究がなされた。その理由は、砂漠起源のエアロゾルの発生量が膨大であること( $2 \times 10^8 \text{ t y}^{-1}$ )<sup>2)</sup>、及び数1000kmにわたって長距離輸送されることにある。

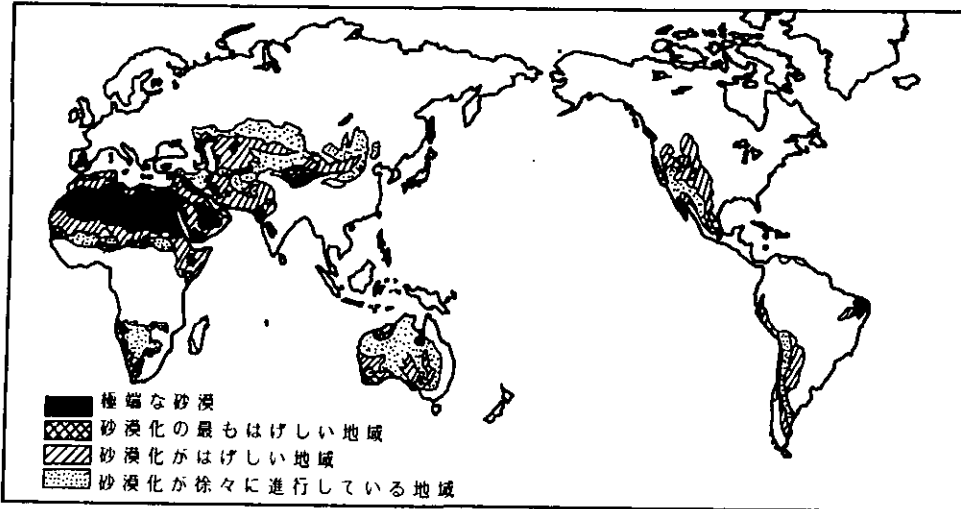


図1 砂漠及び砂漠化の進行している地域<sup>1)</sup>

気候・気象学の立場から興味を持たれていることは、まず、砂漠起源のエアロゾルが太陽光を散乱・吸収したり、赤外放射を吸収・放出することによって、大気を加熱・冷却することである。これは、気候に対して影響を与える可能性があると同時に、大気の安定度の変化を引き起こし、大気の循環や大気成分の移流・拡散に影響を与える可能性がある。また、砂漠起源のエアロゾルをトレーサーにして、大気成分の長距離輸送を研究することができる。

海洋・地質学の立場から興味を持たれていることは、海底の堆積物の中では、プランクトンの死骸等の生物起源のものを除くと、砂漠起源のエアロゾルが最も多量のものになるということである。

この他、降雨にとって重要な氷晶核としての役割、視程の悪化、植生や住環境への悪影響という立場からも興味深い。

本報告では、これらの中で、砂漠起源エアロゾルの輸送及び放射特性に焦点を当て、研究の現状と発展方向について述べる。前者では、サハラ砂漠起源のエアロゾル(以後サハラダストと記す)と黄沙、後者ではサハラダストを主要対象とした。

## 2 砂漠起源エアロゾルの輸送

### 2.1 サハラダストの輸送

図2に示されるように、サハラ砂漠はアフリカ北部に東西方向に広がっている。そして、サハラ砂漠から少し離れた地域及びアフリカ南部に砂漠化地域が広がっている。

サハラダストはヨーロッパ各地、中近東方面にも輸送されるが、長距離輸送として最も重要なものは、サハラダストの大西洋並びに南北アメリカ大陸への輸送である。Prospero, Carlsonらは、1969年の夏、西インド諸島のバルバドスを中心に、BOMEX (Barbados Oceanographic and Meteorological Experiment) 期間中に、サハラダストの集中観測を行った<sup>3,4)</sup>。この研究では、第一に、バルバドス東方の海上における、3月3日から7月2日までの間の継続的なエアロゾルのサンプリング、第二に、10°N~25°Nにおける、高度4000mまでのエアロゾルの航空機観測、第三に、ラドンをトレーサーにした気塊の移動の解析、第四に、人工衛星のデータの解析を行った。BOMEX 及びその後の研究によって、粒径分布<sup>5)</sup>、時間的な変動、鉛直及び水平方向の分布と輸送についての知見が得られた。体積表示の粒径分布のピーク的位置は、サハラ砂漠からの輸送距離の増大とともに10 $\mu$ m以上から1 $\mu$ m付近へと移動する。エアロゾルの鉛直分布は、2 kmから5 kmの間に高濃度が見られるような形をしていることがわかった。

サハラダストの輸送のメカニズムは図3に示すようなものであると考えられている<sup>6)</sup>。サハラ

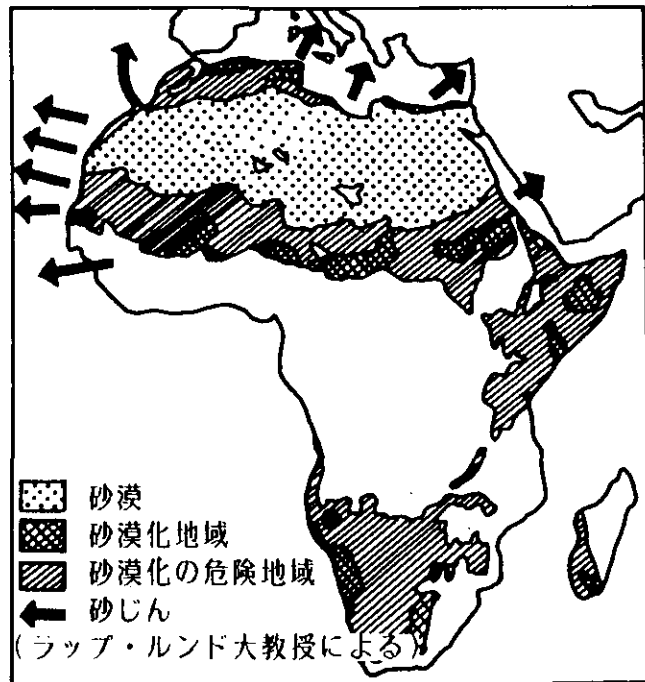


図2 サハラ砂漠とサハラダストの輸送方向  
(朝日新聞1985年5月14日「飢餓と緑」より。)



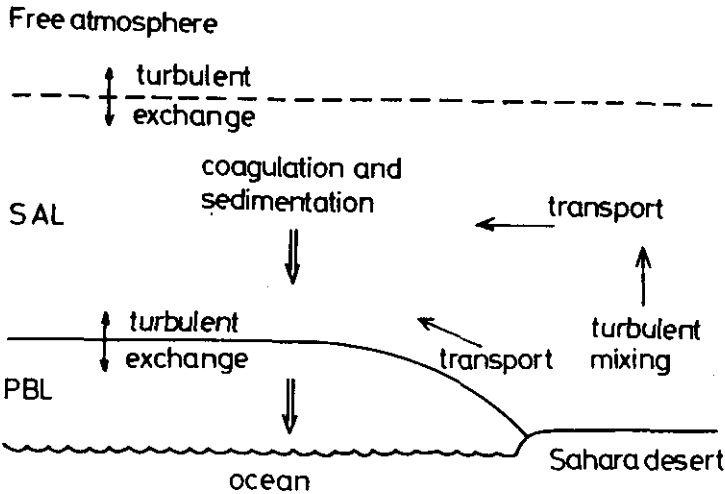


図3 サハラダストの輸送メカニズム<sup>6)</sup>

砂漠上で強い熱対流によって舞い上がった砂じんは、高度5 km付近までかくはんされ、西方へと運ばれる。このとき、この気層は、北東よりの冷たい貿易風のため下部をカットされ貿易風層の上端(サハラダスト層の下端)に強い逆転層を作る。このため、サハラ砂漠上で発生した気塊は、高度2～5 kmの間にSaharan Air Layer (SAL) と呼ばれる、上下の気層との相互作用の少ない気層となってサハラダストを大西洋上をアメリカ大陸へと輸送する。この間のエアロゾルの除去は、主として重力沈降によるものであるため、サハラダストの平均粒径は、輸送距離と共に小さくなる。Lee<sup>6)</sup>は、サハラダストの長距離輸送に関する粒径別の重力沈降速度の違いを考慮したモデリングを行い、BOMEX データと比較して良好な結果を得た。

## 2.2 黄砂の輸送

黄砂は、中国のタクラマカン、ゴビ、アラシャン砂漠や黄河流域で発生し、北太平洋全域、赤道から北極まで輸送される。黄砂については、中国の砂漠や黄土の成分との比較<sup>7,8)</sup>、船を使ったサンプリング<sup>9)</sup>、航空機を用いた粒径分布の観測<sup>10)</sup>が行われている。この他、レーザーレーダーによるエアロゾル濃度の鉛直分布の観測も行われた<sup>11)</sup>。レーザーレーダーによる測定例を図4に示す。また、米国では、SEAREX計画の一環として、東西方向140°E～150°W、南北方向0°N～50°Nの北太平洋上の7島で1981年2月から1982年3月まで継続的なエアロゾルのサンプリングが行われた<sup>12)</sup>。この他、アラスカにおけるサンプリングも行われ北極の煙霧(arctic haze)への寄与が明らかにされた<sup>13)</sup>。

これらの研究で重視されていることは、黄砂の発生源がどの地域であるかということ、輸送される黄砂の量がどれだけかということである。これを知るために、流跡線の解析と人工衛星のデータが積極的に用いられている。また、長距離輸送のモデリングも試みられている<sup>14)</sup>。

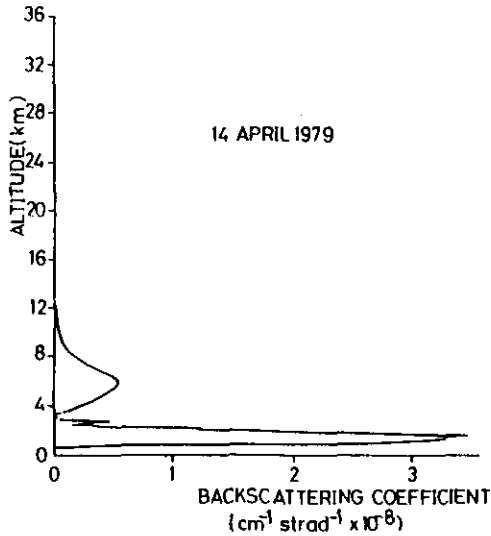


図4 レーザーレーダーによる黄砂の観測<sup>11)</sup>

これらの研究の結果の概要は、以下の通りである。まず、黄砂の輸送量は、約 $10^7$  t/yと見積もられるが<sup>12)</sup>、これは、サハラダストの数十分の1である。そして、この輸送は、定常的に行われるのではなく断続的に行われることが強調されている。サハラダストが夏に発生し易いのに対して、黄砂は春先から初夏にかけて発生しやすい。これは、黄砂が熱対流ではなく、寒冷前線直後の強風により舞い上げられることによる。そして、舞い上げられた高度から出発する等温位面にそって進む流跡線にそって東方へ輸送される(図5)<sup>9)</sup>。しかし、 $140^{\circ}\text{W}$ 付近まで達すると、北

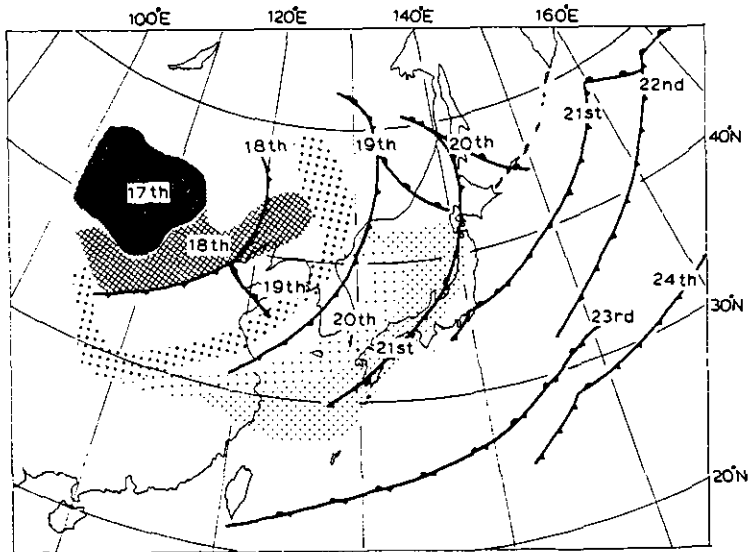


図5 寒冷前線の移動と黄砂の輸送<sup>9)</sup>

極の方向に向かったり<sup>13)</sup>、南西方向に向きを変えて赤道やグアム島の方向に向かったり<sup>12)</sup>する。また、異なった地域で発生した黄砂が日本上空の異なった高度を輸送されていくという興味ある結果も得られている<sup>11)</sup>。

### 3 砂漠起源エアロゾルの放射特性

#### 3.1 地球の反射率(アルベド)を用いた定性的な評価

大気を含めた地球全体を考えると、エアロゾルの変動によって地球が暖められるか冷却されるかという問題は、単純に、エアロゾルが地球の反射率を増加させるか減少させるかということによって決定される。そして、これはエアロゾルの吸収係数(複素屈折率の虚数部)と粒径分布によって決まる<sup>15)</sup>。RussellとGrams<sup>16)</sup>は、この考え方を用いて土壌粒子の場合について検討し、土壌粒子の存在は、地球の加熱をもたらすことを示した。この研究は、エアロゾルの光学的性質を具体的に考慮した点で評価できる。しかし、気候・気象への影響の評価のためには、加熱・冷却率の高度分布を知る必要がある。このためには、放射伝達方程式を用いた解析が必要である。

#### 3.2 サハラダストによる加熱・冷却率の高度分布

波長 $\lambda$ の光の放射輝度 $I_\lambda$ の光路 $s$ にそった変化は、放射伝達方程式、

$$\frac{dI_\lambda}{k_\lambda \rho ds} = -I_\lambda + J_\lambda \quad (1)$$

で表される。ここで $k_\lambda$ は消散係数、 $J_\lambda$ は放射源関数、 $\rho$ は大気に対するエアロゾルの密度である。 $J_\lambda$ は、黒体放射やエアロゾルによる光の多重散乱等の効果を含む。この放射伝達方程式を解いて、 $I_\lambda$ を求め、 $\lambda$ について積分し、さらに水平より上方及び下方の全立体角について積分すると、上向きフラックス $F \uparrow$ 及び下向きフラックス $F \downarrow$ が求められる。これを用いると、加熱率 $\Delta T / \Delta t$ は、

$$\Delta T / \Delta t = \frac{g (F \downarrow - F \uparrow)}{c_p \Delta p} \quad (2)$$

で表される。ここで、 $c_p$ は大気の比熱、 $g$ は重力加速度、 $p$ は圧力、 $T$ は温度、 $t$ は時間である。式(1)を解くためには、入射した放射に対する散乱された放射の比(単一散乱アルベド)、散乱の角度分布(散乱位相関数)及びエアロゾル濃度の鉛直分布が必要である。CarlsonとBenjamin<sup>17)</sup>は、実測されたサハラダストの鉛直分布、粒径分布、複素屈折率に基づいて必要なパラメータを求め、式(1)を解いて加熱率の鉛直分布を求めた。図6に結果を示す。(a)は反射率が0.09の海洋の上空にサハラダストのある場合、(b)は、(a)に加えて雲のある場合、(c)は反射率が0.3の砂漠上に高度100mbまで一定濃度のサハラダストがある場合である。エアロゾル層のある高度

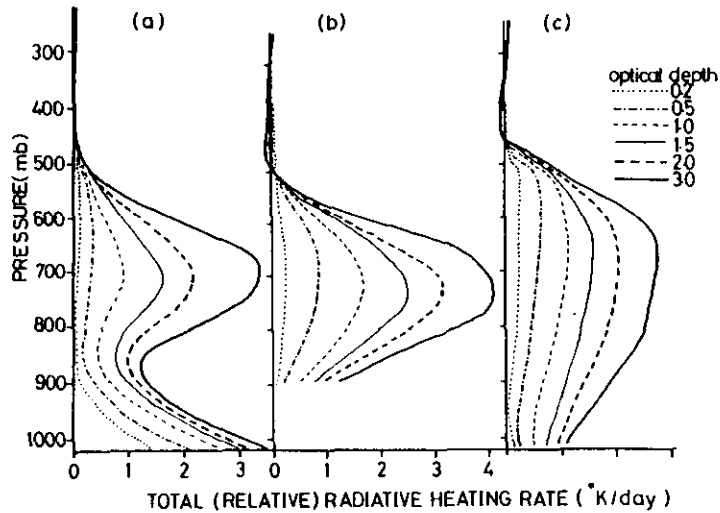


図6 サハラダストによる大気加熱率<sup>17)</sup>  
 (a) 海洋上、雲の無い場合、(b) 海洋上、雲の有る場合、(c) 砂漠上、雲の無い場合。

で加熱率が大きいこと、下面の境界条件の重要なことがわかる。また、800mbから700mbの間では、サハラダストの存在が大気の安定度の増加に寄与していることがわかる。

CarlsonとBenjamin<sup>17)</sup>は、サハラダストの存在が気候に及ぼす影響は、直接の加熱・冷却よりも、2次的な効果によるものが大きいのではないかと述べている。すなわち、局所的な加熱による循環の変動や雲量の変化の役割が大きいと考えられるということである。この効果を取り込むためには、放射、循環、雲物理過程の相互作用を含むモデルが必要である。

#### 4 今後の課題

これまで見てきたように、砂漠起源のエアロゾルについては数多くの研究が行われている。ここでは、各種の研究方法が一通り用いられ、輸送経路や輸送メカニズムの推定、輸送量の評価や加熱率の評価も行われていた。しかし、地球全体の気候への影響を議論するのに十分な研究が行われたとは言いがたい。それは、第一に、砂漠起源のエアロゾルの量、鉛直分布、地球規模の分布を時間的に連続的に、かつ精度良くつかむに至っていないこと、第二に、砂漠起源のエアロゾルのような非球形粒子の光学的性質が、まだ良くわかっていないことによる。もうひとつの重要なことは、現在砂漠化が進み、砂漠起源のエアロゾルが増加しつつあり、この増加速度をとらえる必要が有るということである。

エアロゾルの鉛直分布の観測を連続的に行うための装置として有望なものにレーザーレーダーがある。Iwasakaら<sup>11)</sup>は、レーザーレーダーによって黄砂の鉛直分布を求め、人工衛星のデータから求めた水平分布と組み合わせることによって、黄砂の総量を求めた。この方法は非常に有効であると考えられるが、定量性を上げるには、多波長レーザーレーダーを採用して粒径分布に関

する情報を得ること、同時に偏光解消度を測定して砂漠起源のエアロゾルと他のエアロゾルを区別すること(土壌粒子のような非球形のエアロゾルの偏光解消度は大きい)が重要である。このようなデータが得られるならば、加熱率等の評価が可能になるだけでなく、衛星画像データをより定量的に解析できるようになる。また、発生が間欠的な砂漠起源エアロゾルの量的な変動をとらえるにはレーザーレーダーを長期間にわたって無人運転する必要がある。

地球全体にわたる砂漠起源エアロゾル分布の観測には、人工衛星やスペースシャトルに搭載したレーザーレーダーが有効であると考えられるが、米国やヨーロッパでは、1990年代における実現を目指した計画が立てられている。

データ解析の面では、非球形エアロゾルの取り扱いが課題である。Mie散乱理論は球形粒子を対象にしたものであり、砂漠起源エアロゾルのような非球形粒子に適用することには無理がある。放射伝達方程式は、散乱分布関数及び単一乱アルベドを与えれば解くことができるので、非球形粒子について、これらの量を同時に実験的に求める手法の開発が、重要な課題である。

#### 引用文献

- 1) 清水正元(1979): 砂漠化する地球, 講談社, 東京, 88-91.
- 2) 小野 晃(1979): エアロゾル, 大気汚染物質の動態, 磯野謙治編, 東京大学出版会, 東京, 89-90.
- 3) Carlson, T. N. and J. M. Prospero (1972): The large-scale movement of Saharan air outbreaks over the Northern Equatorial Atlantic. *J. Appl. Meteorol.*, **11**, 283-297.
- 4) Prospero, J. M. and T. N. Carlson (1972): Vertical and areal distribution of Saharan dust over the Western Equatorial North Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.*, **77**, 5255-5265.
- 5) Carlson, T. N. and R. S. Caverly (1977): Radiative characteristics of Saharan dust at solar wavelengths. *J. Geophys. Res.*, **82**, 3141-3152.
- 6) Lee, In-Young (1983): Simulation of transport and removal processes of the Saharan dust. *J. Clim. Appl. Meteorol.*, **22**, 632-139.
- 7) 石坂 隆・小野 晃・角脇 怜(1981): 日本上空に飛来した砂塵の性状とその発源地. *天気*, **28**, 651-665.
- 8) 村山信彦・根本 修・鷺 猛・樋口敬二(1983): 1982年5月3～6日の黄砂エアロゾルの分析. 日本気象学会1983年春季大会講演予稿集, 筑波, 167.
- 9) Hirose, K, Y. Dokiya and Y. Sugimura (1983): Effect of the continental dust over the North Pacific Ocean: time variation of the chemical components in maritime aerosol. *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **61**, 670-677.
- 10) 村山信彦・小林隆久・矢野 直・森田恭弘・八十科洋(1981): 黄砂エアロゾルの粒径分布と dust loading の推定. 日本気象学会1981年秋季大会講演予稿集, 東京, 173.
- 11) Iwasaka, Y., H. Minoura and K. Nagaya (1983): The transport and spacial scale of Asian dust-storm event of April 1979. *Tellus*, **35B**, 189-196.
- 12) Uematsu, M., R. A. Duce, J. M. Prospero, L. Chen, T. Merrill and R. L. McDona (1983): Transport of mineral aerosol from Asia over the North Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.*, **88**, 5343-5352.
- 13) Rahn, K. A., R. D. Borys and G. E. Shaw (1977): The Asian source of Arctic haze band. *Nature*,

- 268, 713-715.
- 14) 村山信彦・根本 修・小林隆久・木村富士雄・成瀬 弘・蔵重 清(1984) : 輸送される黄砂エアロゾルの粒径について, 日本気象学会1984年秋季大会講演予稿集, 福岡, 139.
  - 15) Yamamoto, G. and M. Tanaka (1972) : Increase of global albedo due to air pollution. *J. Atmos. Sci.*, **29**, 1405-1412.
  - 16) Russell, P. B. and G. W. Grams (1975) : Application of soil dust optical properties in analytical models of climate chang. *J. Appl. Meteorol.*, **14**, 1037-1043.
  - 17) Carlson, T. N. and S. G. Benjamin (1980) : Radiative heating rate for Saharan dust. *J. Atmos. Sci.*, **37**, 193-213.

## 5 エルチチョン火山噴火が成層圏エアロゾル層に及ぼした影響 The Effects of the El Chichón Eruption on the Stratospheric Aerosol Layer

林田佐智子<sup>1</sup>

Sachiko HAYASHIDA<sup>1</sup>

### 要 旨

エルチチョン火山噴火がもたらした成層圏エアロゾルの増加について、レーザーレーダーによる観測結果を中心に解説する。エルチチョン火山噴火により約10メガトンの硫酸エアロゾルが成層圏にもたらされた。エアロゾルは約三週間で東西に地球を一周し、徐々に極側へと広がった。また硫酸のエアロゾルとともに大量の火山灰が成層圏に噴き上げられたことが推定された。

成層圏エアロゾルは日射を散乱し地上を冷却する効果を持っているが、一方、日射の吸収によって成層圏で大気を加熱する。エルチチョン火山の噴火によってもたらされた成層圏エアロゾルが、気温分布に及ぼす影響を評価した数値計算をレビューした。

### Abstract

The results of lidar measurements of the stratospheric aerosol increases after the El Chichón eruption are reviewed. The eruption of El Chichón loaded about 10 Tg sulfuric acid aerosols. The aerosols rounded the earth in about three weeks and dispersed towards the poles gradually. It is conjectured that a large amount of volcanic ash was also injected into the stratosphere.

The stratospheric aerosols scatter the solar radiation and cool the ground, while they absorb the radiation, heating the stratosphere. Some model calculations are also reviewed to evaluate the effects of the stratospheric aerosols loaded by the El Chichón eruption on the temperature.

### 1 成層圏エアロゾル層の研究の背景

成層圏下部の高度20km付近には、硫酸を主成分とした微小粒子が層をなして存在しており、成層圏エアロゾル層と呼ばれている<sup>1)</sup>。成層圏エアロゾル層は初めて精力的に観測を行った Junge にちなんで、ユンゲ層とも呼ばれている。しかし、Jungeらの研究以前にも、大規模な火

1. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2

Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

山の噴火の後に赤い夕焼けが観測されたことが記録されており<sup>2)</sup>、こういった現象から、火山噴火によって大量の微粒子が成層圏高度にもたらされることが既に推測されていた。しかし、成層圏に存在する微粒子の正体が何であるかについて、当時は調べる手段がなかった。

成層圏に気球を上げ、直接粒子を採集したりカウンターで数濃度を調べられるようになったのは、ようやく1960年代に入ってからであった。Jungeら<sup>1)</sup>は、大気球に数種類のインバクターを搭載して成層圏エアロゾルの個数濃度の鉛直プロファイルを測定した。その結果、エイトケン粒子(半径0.001~0.1 $\mu\text{m}$ 以下)は、高々度になるに従って個数濃度が減少する、すなわち地表起源と考えられるのに対し、大粒子(半径0.1~1.0 $\mu\text{m}$ )の個数濃度は、高度20km付近で極大を持ち、成層圏で粒子生成が起こっていることが示唆された。また大粒子の主成分は硫黄であることも調べられた。このJungeらの研究以降、成層圏エアロゾルの本格的研究が始まったといえる。

現在までに積み重ねられてきた研究結果から、成層圏で二酸化硫黄やその他の気体の含硫黄化合物が酸化されて硫酸蒸気となり、粒子化してエアロゾルとなると考えられている<sup>3)</sup>。硫黄の起源は地表起源で寿命の長い硫化カルボニルなどが主と考えられており<sup>3,4)</sup>、バックグラウンドの成層圏エアロゾル量はこのような地表起源の含硫黄化合物で維持されていると考えられている。一方、大規模な火山噴火で、直接成層圏に大量の二酸化硫黄ガスや硫化水素ガスが注入された場合には、それらの気体から大量の硫酸液滴のエアロゾルが作られる。そのため、エアロゾル量は、火山噴火後に激増しその後次第に成層圏から除去されて再びバックグラウンドレベルに戻るといった変動を繰り返している<sup>5)</sup>。火山噴火によって成層圏のエアロゾルが増加すると太陽の日射が遮られ、地表面の気温が低下すると考えられている<sup>6)</sup>。CO<sub>2</sub>の増加や太陽活動と共にアグン火山の噴火などの影響を考慮すると、最近100年の気温変化が説明できるという研究もある<sup>7)</sup>。成層圏エアロゾルの気温分布に及ぼす影響を評価するためには火山起源のエアロゾルの分布、並びに滞留時間を知ることが必要であり、このためエアロゾルの量を長期間にわたってモニタリングすることが必要である。また、火山噴火後の成層圏エアロゾルの分布を調べることにより、エアロゾルをトレーサーとして成層圏でのグローバルな物質輸送を調べることができる。

1960年代になってレーザーレーダーが高層観測に応用されるようになった<sup>8)</sup>。レーザーレーダーの地上ステーションは、アメリカ、ヨーロッパ、日本に集中しているため、水平方向のエアロゾル分布について情報は十分とは言えない。しかし、レーザーレーダーは時間、高度分解能に優れており、精度の高いデータが得られる。特に、火山噴火に伴うエアロゾル量の変動というような突発現象に迅速に対応でき、しかも長期間継続して観測できるため、現時点では地球規模の成層圏エアロゾル分布のモニタリングに最も有効な手段であるといえる。これまで名古屋大学水圏科学研究所や九州大学、NASA/Langleyなどでは、過去約10年間のうちに、何回かの大規模な火山噴火による成層圏エアロゾル量の増加を報告している<sup>9,10)</sup>。図1はNASA/Langleyのレーザーレーダーで得られた後方散乱係数(定義は付録参照)の高度積分値の変動を示している<sup>11)</sup>。表1には成層圏高度まで噴煙が上がったと考えられている火山噴火が挙げられており、対応する時



期が図1中に矢印で示されている<sup>14)</sup>。図1からわかるように成層圏エアロゾル量は、かなり頻繁に火山噴火によって擾乱を受けている。数値モデルを用いた研究結果からは、地表起源の含硫黄化合物でバックグラウンドレベルのエアロゾル層の形成が説明されているが<sup>3)</sup>、地表起源の含硫

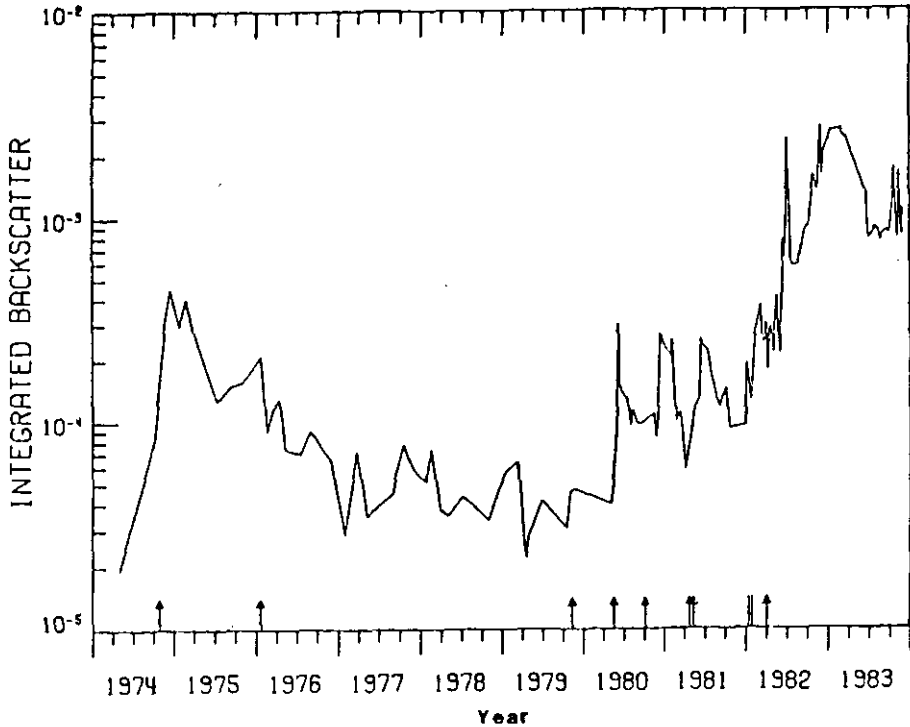


図1 対流圏界面高度から30kmまで高度積分した後方散乱係数(IBC)の時間変化<sup>14)</sup>  
 .NASA/Langley(37°N, 76°W)の地上レーザーレーダー(0.6943 $\mu$ m)で得られた。横軸上の矢印は表1に示す主な火山噴火のあったときを示す<sup>14)</sup>。

表1 1974年から1982年までの主な火山噴火<sup>14)</sup>

Source	Location		Date	
Fuego	14.5°N	90.9°W	14 October	1974
Augustine	59.4°N	153.4°W	22 January	1976
Sierra Negra	0.8°S	91.2°W	13 November	1979
Mt St. Helens	46.2°N	122.2°W	18 May	1980
Ulawun	5°S	151.3°E	7 October	1980
Alaid	50.8°N	155.5°E	27 April	1981
Pagan	18.1°N	145.8°E	15 May	1981
Mystery cloud	Tropical source		1-20 January	1982
El Chichón	17.3°N	93.2°W	28 March	1982
			3-4 April	1982

図1に対応する年が矢印で示されている。

黄化合物の推定量や、火山噴火による含硫黄化合物の注入量、またその滞留時間は、今後まだ検討する必要がある。

## 2 エルチチョン火山噴火後の成層圏エアロゾル量の変動

### 2.1 レーザーレーダーによる後方散乱光強度の観測結果

エルチチョン火山(メキシコ)は1982年3月末から4月はじめにかけて噴火を起こし、このうち3月29日と4月4日の噴火では成層圏内に噴煙が到達した。成層圏にもたらされた硫酸エアロゾルの量は約10メガトンと見積もられている<sup>15)</sup>。この前後の成層圏エアロゾル層の様子を筆者らの行ったレーザーレーダーによる観測結果を中心に述べよう<sup>16)</sup>。

図2(a)の左端のプロファイルは、1980年4月に名古屋大学水圏科学研究所で得られた散乱比(混合比に対応するもの)のプロファイルで、セントヘレンズ火山噴火の直前の火山噴火による影響の少ない平穏な時期のものである<sup>16)</sup>。Tは対流圏界面の高度を示している。成層圏全体にわたって散乱比は1.0から1.2程度であることがわかる。

エルチチョン火山噴火後の1982年4月10日、11日に、ハワイのマウナ・ロア観測所でのレーザーレーダーによる観測で高度27kmにおいて散乱比222が得られたと報告された<sup>17)</sup>。名古屋では、4月19日夜に、高度27.0~28.5kmの領域において散乱比約1.6を観測しており、エルチチョン火山噴火によって生じた火山性エアロゾルがこの夜日本上空に飛来していたと考えられる。通常、極大値は、高度18km前後に観測されることが多く、この高度に散乱比プロファイルの極大値が観測されることは平常時にはない。エルチチョン火山によってかなりの高々度に二酸化硫黄ガスなどが噴き上げられたと考えられる。その後図2(b)に示すように1982年4月22日から7月初めまで、エアロゾル層は24km付近を中心とする層と16km付近を中心とする層の、顕著な二層構造を示した。エアロゾルの質量の大部分は、上のエアロゾル層に集まっている。上層のエアロゾル層は5月に著しい散乱比の増加を示し散乱比約50で最大値を記録した。観測された値を硫酸液滴粒子と仮定して質量濃度に換算すると<sup>18)</sup>、このとき得られた後方散乱係数の最大値 $\beta_a = 7 \times 10^{-7} \text{m}^{-1} \text{sr}^{-1}$ に対して、質量濃度はおよそ $1.5 \times 10^{-5} \text{g/m}^3$ であり、平常時より2けた高い値である。また高度積分した後方散乱係数値(IBC)は1982年11月26日に $4 \times 10^{-3} \text{sr}^{-1}$ となっており、平常時の50倍である。粒径分布の高度による違いを無視すれば光学的厚みもおよそ50倍になったと考えられる。このように成層圏エアロゾルの増加の程度は過去20年のうちで最高であった。

図2(b)中に示したように、夏には成層圏の風系は高度約20km以上は東風、それ以下は西風であり、風系の交替する高度が二つのエアロゾル層の境界に対応している<sup>19)</sup>。高層風の解析や流跡線解析などから上層のエアロゾルは東風で、下層のエアロゾルは西風でそれぞれ地球を周回し、日本上空に達したと考えられている<sup>20)</sup>。成層圏での物質の輸送は東西では速く、実際エルチ

注) 筆者らは、名古屋大学水圏科学研究所に設置されているレーザーレーダーを用いて観測を行った。送信部は、Rubyレーザー(0.6943 $\mu\text{m}$ )を使用した。

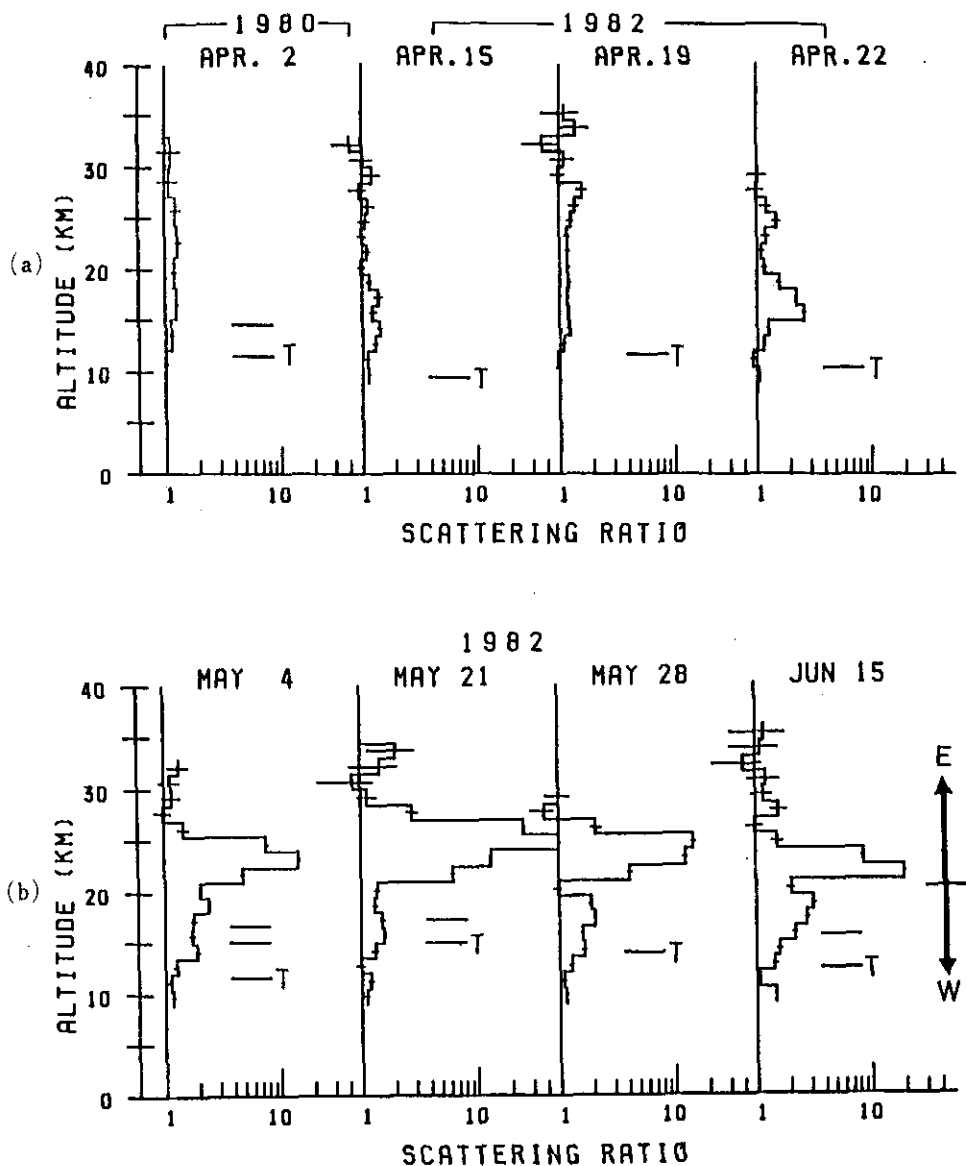
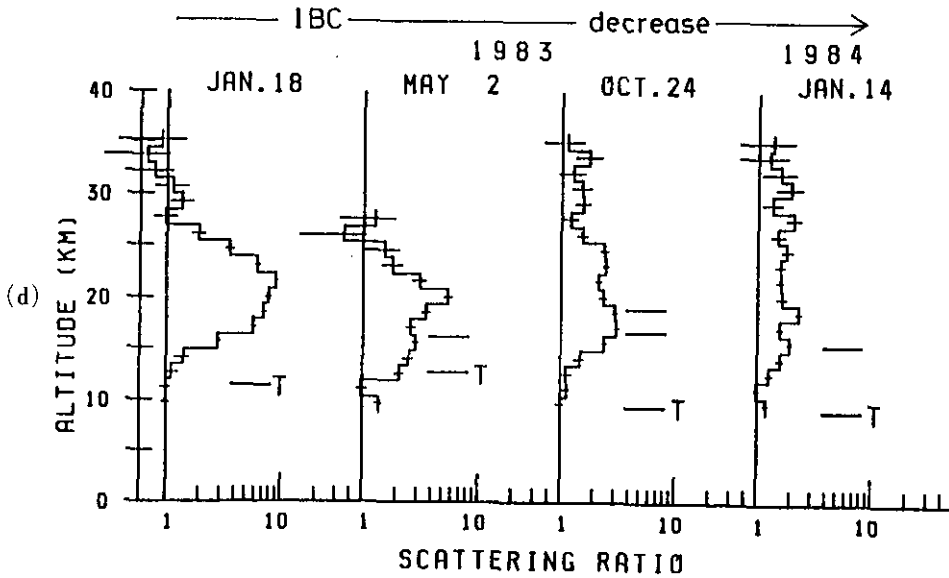
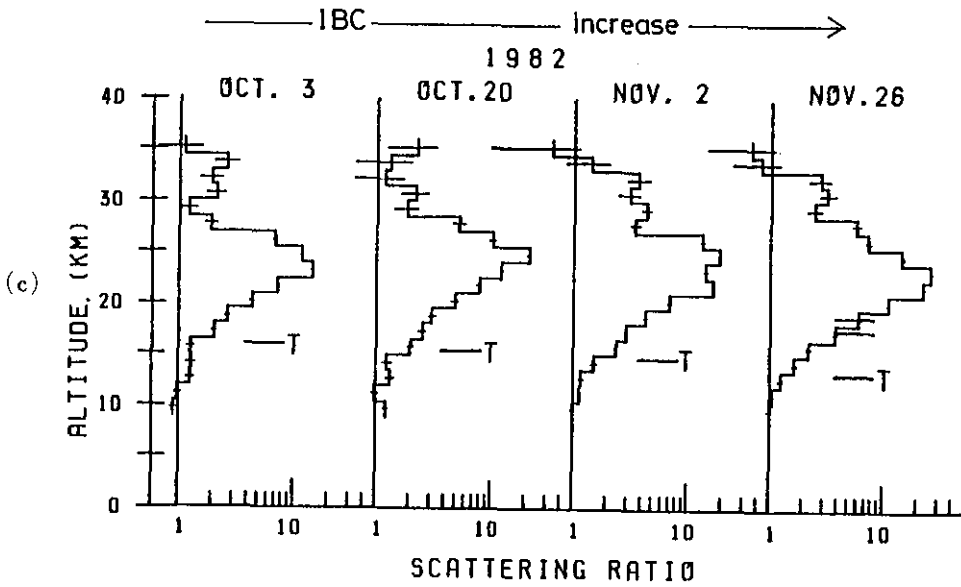


図2 名古屋大学水圏科学研究所のレーザーレーダーで得られた散乱比プロファイルの時間的変化

Tは対流圏界面の高度、(b)中のEは東風、Wは西風領域を示す<sup>16)</sup>。



⊠ 2 つづき  
Fig.2 Continued

チョン噴火後に観測された火山性エアロゾルは地球をほぼ3週間で1周した<sup>21)</sup>。それに比べて南北の輸送は遅く赤道から極までほぼ1年近くかかると考えられてきた。

アメリカ、ヨーロッパなどの他地点でのレーザーレーダー観測や人工衛星などのデータを総合すると、1982年夏の間、高度20km以上の東風領域のエアロゾル層は北向きの輸送が遅く北半球低緯度に止まっていたのに対し、西風領域については南北拡散が比較的速かったことがわかっている<sup>22)</sup>。また高度20km以上のエアロゾルは1982年冬にこの高度領域が西風が変わって以降、速やかに高緯度に広がっている<sup>22)</sup>。従来、化学モデルなどでは物質の輸送を渦拡散係数としてパラメタライズしているが、南北輸送の担い手の正体は十分にわかっていない。今回の観測事実によって南北輸送速度の季節や場所による差が示されたことは輸送過程を明らかにしていく上で貴重なデータとなろう。Hironoら<sup>23)</sup>によって輸送とプラネタリー波との関連が議論されている。

図3は高度12kmから30kmまで後方散乱係数を積分した値(IBC)の時間変化を示したものである<sup>24)</sup>。積分高度範囲の下限を変えて示してある。1982年11月末以降、減衰を始めているが、積分する高度範囲が高々度になるほど減衰の時定数が短くなっている。すなわち、高いところにあるエアロゾル量の減り方は、低いところにあるエアロゾル量の減り方より速い。これはエアロゾル

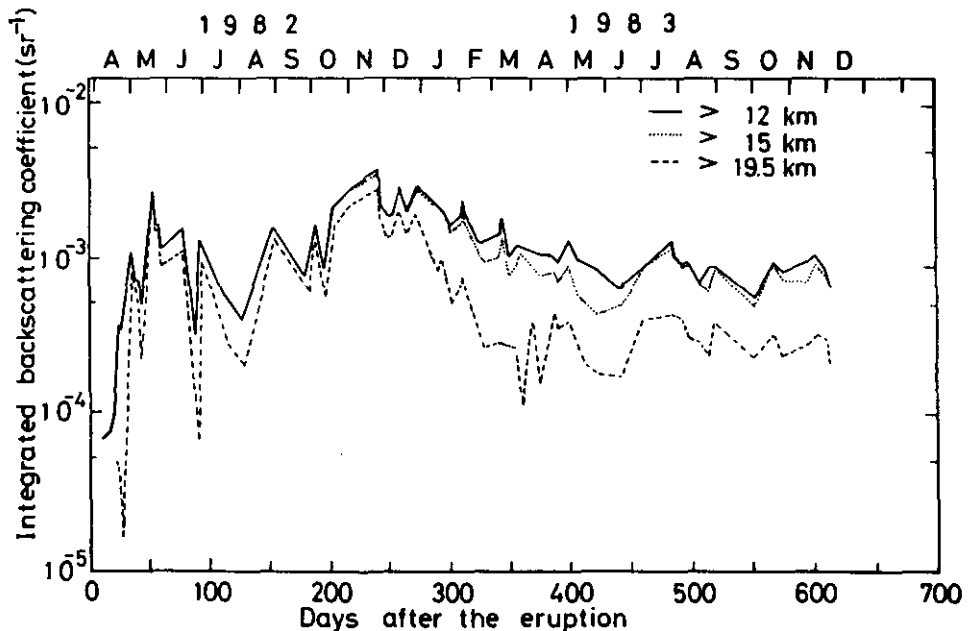


図3 高度積分した後方散乱係数の時間変化<sup>24)</sup>

積分した高度範囲はそれぞれ、

——高度12kmから30kmまで

.....高度15kmから30kmまで

---高度19.5kmから30kmまでである。

層上部からエアロゾル層下部へエアロゾルが落下しているためと考えられる。

また、噴火前のIBCの値(IBC 0)をIBCからひいて(IBC-IBC 0)の減衰について減衰特性時間 $\tau$ を求めると、 $\tau$ は観測期間に依存し、観測期間を長くすると長くなる<sup>16)</sup>。1984年においても相当量のエアロゾルの存在が日射の観測などから示されており<sup>25)</sup>、成層圏がエルチヨン噴火の前の状態に戻るまでには3年以上かかっていると思われる。

## 2.2 火山灰の存在について—偏光解消度の観測結果

エルチヨン火山は前述のように成層圏に大量の硫酸液滴粒子のみならず、同時に鉱物の火山灰をもたらした。火山灰と硫酸のエアロゾルでは、成層圏での加熱率が大きく異なることが数値モデルから示されており<sup>6)</sup>、地球大気の温度構造に及ぼすエアロゾルの影響を評価するうえで火山灰の存在は重要な問題である。Goodingら<sup>26)</sup>の直接採集をもとにした火山灰量の見積もりでは480~8400 tの火山灰が成層圏に噴き上げられたと考えられている。しかし、レーザーレーダーによる偏光解消度( $\delta$ )の測定から、成層圏においてより多くの火山灰の存在を示すと思われる結果が得られている。

偏光解消度( $\delta$ )は受信光のうち、射出されたレーザーの偏光面に平行な成分( $P_{\parallel}$ )と垂直な成分( $P_{\perp}$ )の比で表され、散乱体の非球形性を示すパラメーターである<sup>27)</sup>( $\delta = \frac{P_{\perp}}{P_{\parallel}}$ )。平穩時のエアロゾル層に対しては、約5%程度かあるいはそれ以下の場合がほとんどである。図4(a)と(b)はエルチヨン火山噴火直後の偏光解消度の高度プロファイルと散乱比プロファイルと共に示している<sup>29)</sup>。1982年5月には、高度20km付近のエアロゾル層下部において偏光解消度が20%も高い値を示している。図4(c)と(d)に1982年9月28日と11月26日の偏光解消度の高度プロファイルを示したが、10月以降になると偏光解消度は既に低くなっている。このような際立った偏光解消度の変化は図5からさらに明らかである<sup>29)</sup>。図5は散乱比の高度プロファイルの時間変化を示し、偏光解消度の高い領域に色をつけて示したものである。噴火後4か月間、散乱比の大きい上層のエアロゾル層の下部(高度約20km)で、偏光解消度が高い値(10%以上)を示している。

エルチヨン火山噴火後に、高度20km付近で飛行機によってエアロゾルの直接採集が行われており、鉱物の火山灰が採集されている<sup>26,30-32)</sup>。これらの直接採集の結果から示された火山灰の存在時期と図5に示す偏光解消度の変化は良く対応しており、非球形の火山灰の存在が、高い偏光解消度をもたらしたと考えてよいであろう。直接採集は飛行機で行われているので、高度は20km程度以下である。それに対し、レーザーレーダーによる観測では、図5に示すように20km以上の高度領域においても高い偏光解消度が観測されている。したがって、直接採集をもとに見積もられている火山灰の総量は、過少評価の可能性が高いと考えられる。非球形粒子の散乱の理論的な取扱いは非常に難しく、偏光解消度から火山灰の存在量を求めることはできないが、今後非球形粒子による散乱の性質を室内実験から求める努力なども必要であろう。また今後は、エアロゾルの量的な変化のみならず、エアロゾルの組成、複素屈折率などその光学的性質を測定して

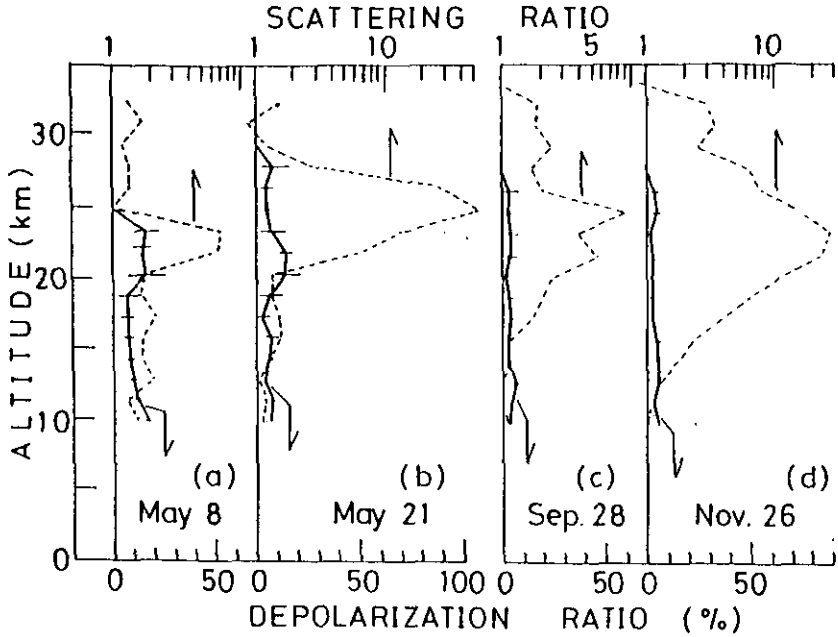


図4 エルチチョン噴火後にレーザーレーダーによって得られた偏光解消度のプロファイル<sup>29)</sup>  
破線は散乱比プロファイル、

いくことがエアロゾルの気温への影響を評価するために必要である。

### 3 成層圏エアロゾルの気候変動に及ぼす影響の評価

エアロゾルは徐々に拡散されて地球全体を覆い太陽の日射を遮り、地表温度を下げるであろうと予測されている。エルチチョンの場合について、数値計算の結果が幾つか出されている。

Vupputuri と Blanchet<sup>39)</sup>は、一次元モデルでエルチチョン起源のエアロゾルが気温分布に及ぼす影響を計算した。図6は光学的厚みを0.1として計算したときの計算結果の気温プロファイルである。硫酸液滴を仮定した場合、成層圏では約1.5℃の昇温、地表では約1.0℃の低下となっている。また火山灰を仮定すると成層圏では約4.5℃の昇温となっている。このモデルの特徴は、赤外放射バランスとオゾンの光化学反応に及ぼすエアロゾルの効果をいれた点である。高濃度で分布するエアロゾルは太陽からの光を散乱し、光のパスを長くするため、光解離定数は成層圏で増加し、オゾンを破壊する<sup>34,35)</sup>。成層圏オゾンが破壊されると地上付近の紫外線量が増加し、皮膚癌の原因となりうると考えられており、1970年頃よりSSTやフロンガスによるオゾン破壊が関心を集めてきた。オゾンの減少の効果をフィードバックさせた時の気温のプロファイルがフィードバック効果を入れないときのプロファイルと共に図6に示してあるが顕著な差は出ていない。また図8は同じモデルで計算された、エアロゾルの光学的厚みを図7のように変化させた

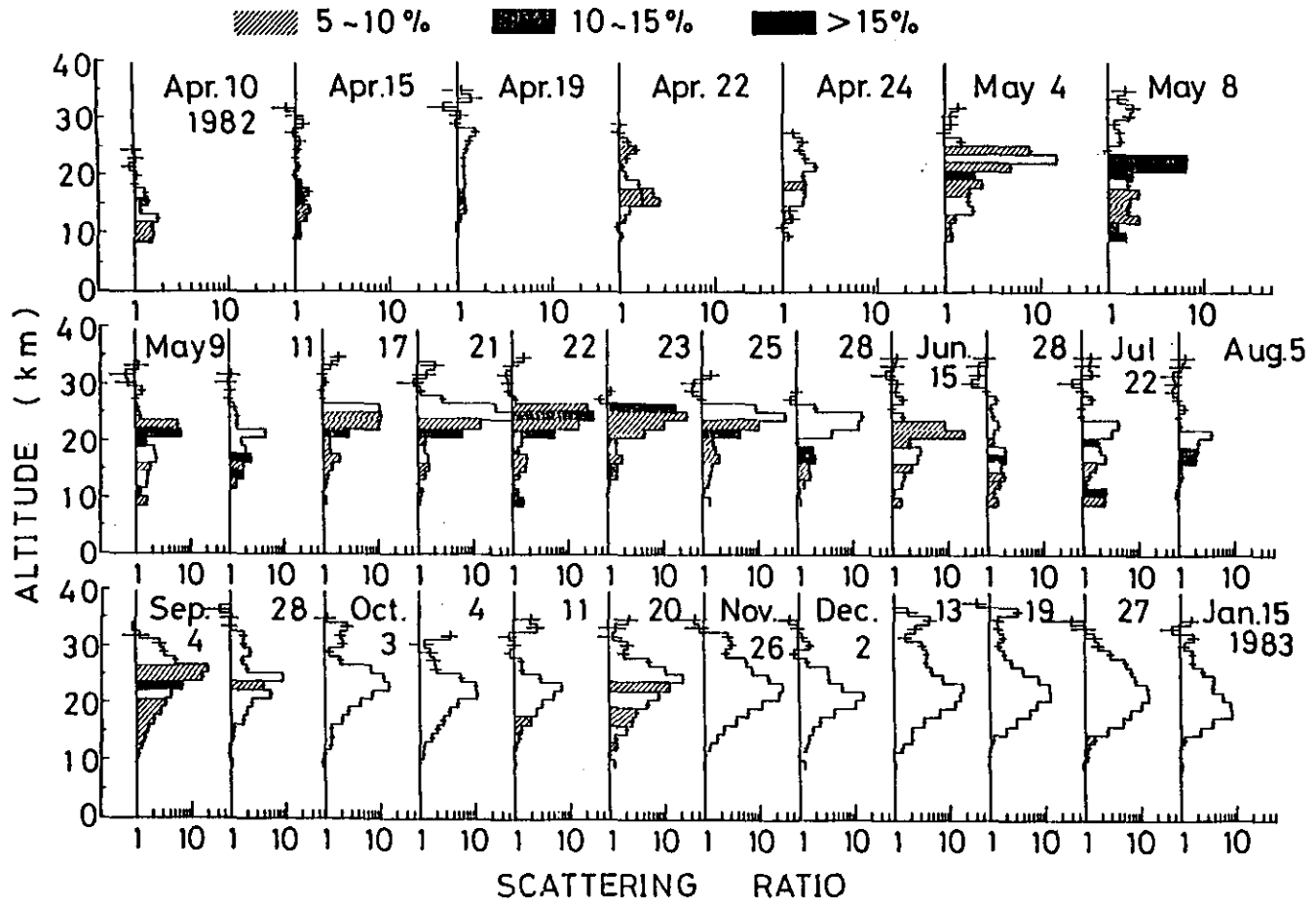


図5 散乱比プロファイルと偏光解消度の時間変化<sup>29)</sup>  
 偏光解消度5%以上の領域に陰影をつけて示した。



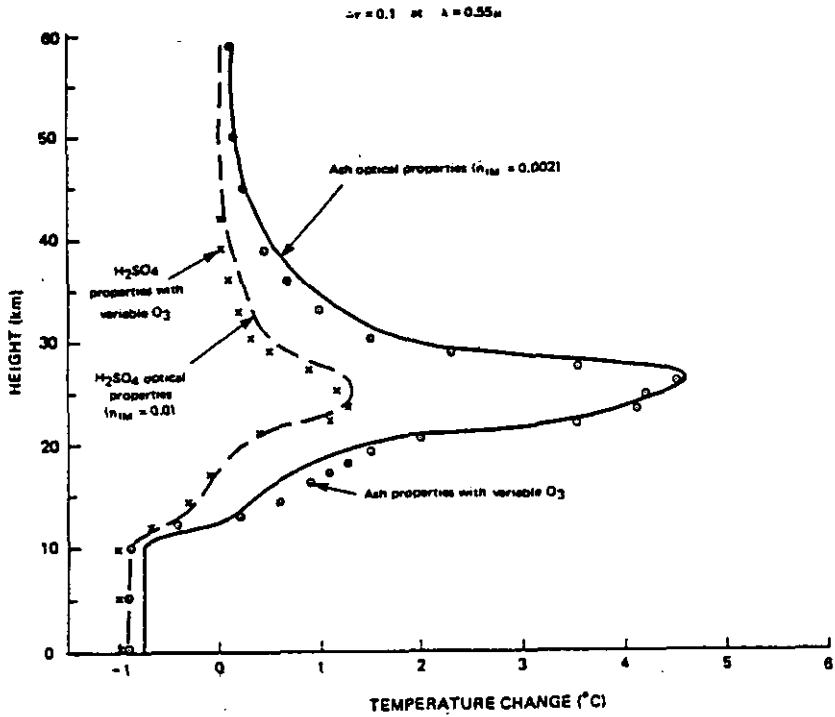


図6 Vuppaturi と Blanchet<sup>33)</sup>のモデルでエアロゾルの光学的厚みを0.1としたときの気温分布への影響を一次元で計算した結果

硫酸粒子を仮定したときと火山灰を仮定したときについて計算してある。また、それぞれの場合についてオゾン濃度の鉛直プロファイルの変化をフィードバック効果として入れた場合と入れない場合について計算してある。

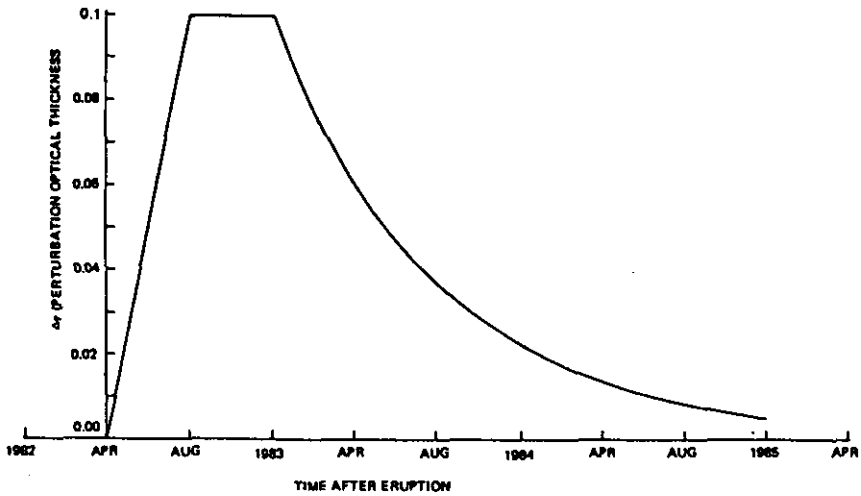


図7 Vuppaturi と Blanchet<sup>33)</sup>の一次元モデルで用いられたエアロゾル量の時間変化

光学的厚みをパラメータとしてある。

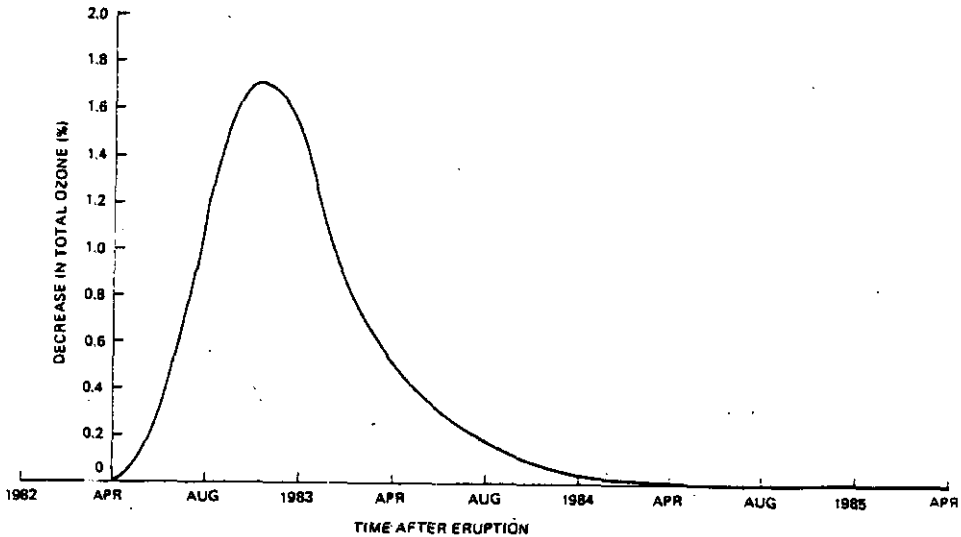


図8 成層圏エアロゾルの光学的厚みを図6のようにしたときのオゾン量の減少量<sup>33)</sup>

きのオゾン全量の減少量を示している。気柱当たりのオゾン全量の減少は1.7パーセント以下であり、図6、図7からはエアロゾルがオゾン濃度に重大な影響を与えるとは考えられない。しかし、一方、最近出されたオゾン量のデータの解析では北半球で1982/1983年にオゾン量の減少が示されている<sup>36)</sup>。実測からオゾンのグローバルな減少が示されたのは珍しく、解析上の問題も検討しなければならないが注目に値しよう。エアロゾル表面でのオゾンの反応やガス-粒子変換における反応のオゾンとの関係についても検討が必要であろう。

図9はエアロゾルが気温分布に及ぼす影響について緯度分布を二次元モデルを用いて計算した例である<sup>37)</sup>。エアロゾル濃度は低緯度で高いにもかかわらず北極に強い低温が現れている。このモデルでは雪水面や海洋の効果が考慮されている。初期条件として与えるエアロゾルの分布や滞留時間によって計算結果が大きく左右されるのは当然であるが、これらのモデルは観測結果をもとに初期条件を決めており、観測の重要性を改めて強調しておきたい。

実際の気温の変化について気温の解析が行われているがモデルの結果とは必ずしも一致しない。成層圏の気温の解析では、成層圏で気温が6度近くも上昇したという結果が得られており、計算結果と定性的に一致している<sup>38,39)</sup>。しかし、地上気温の解析結果によると1982/1983年はエルニーニョ現象が起これば気温は北半球でむしろ上昇している<sup>40)</sup>。一方では、エルチヨン噴火によって成層圏から落下した上部対流圏エアロゾルが大気循環を変え、エルニーニョ現象を起こす原因となったという説も出されており<sup>41,42)</sup>、今後の議論展開が楽しみである。

#### 4 まとめ

大規模な火山噴火によって、大量の $\text{SO}_2$ や $\text{H}_2\text{S}$ などの気体や火山灰などが成層圏高度にまで到

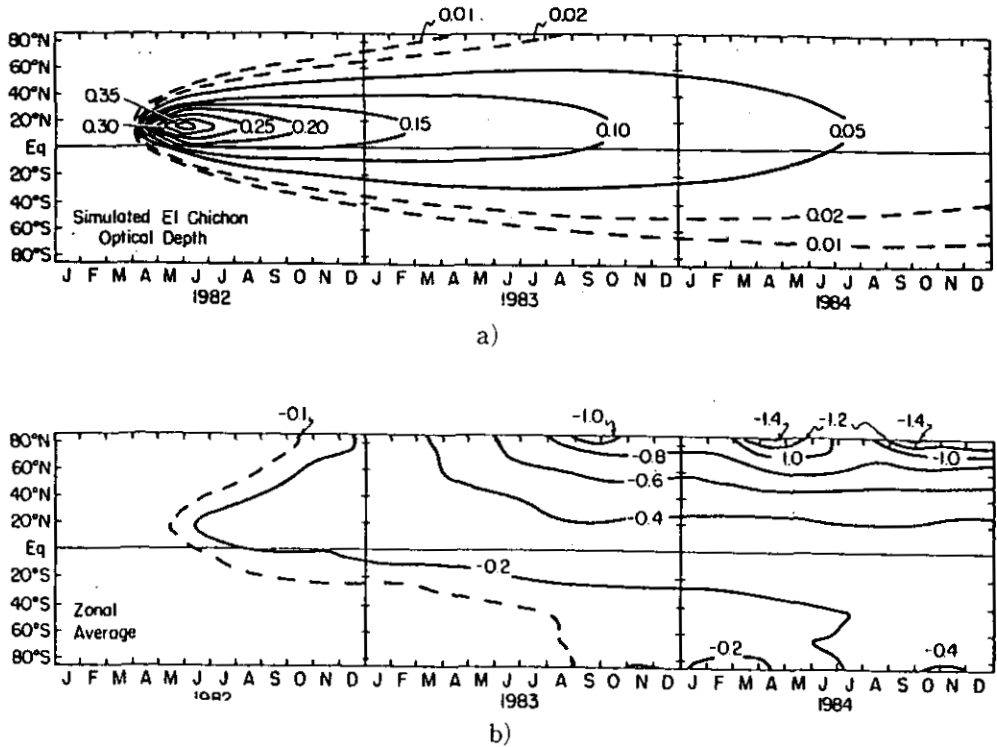


図9 二次元モデルを用いて地表面気温の降下を計算した例

a) 気候モデルの初期値として用いたエルチチョン起源のエアロゾルの光学的厚さの時間-緯度分布。エアロゾル量は噴火500日後から減衰したと仮定してある。

b) 通常の場合と a) で示したエルチチョン起源エアロゾルを入れた場合の地表面温度の差の計算結果(単位摂氏)。

1982年~1984年までについて、同緯度帯で平均した結果<sup>37)</sup>。

達すると、成層圏でエアロゾル量が増加する。エアロゾルは太陽光を散乱し、地上に達する日射量を減らし、地表気温を降下させる。また一方で太陽光をエアロゾル自身が吸収するため成層圏の気温を上昇させる。

1982年に噴火したエルチチョン火山噴火によって成層圏にもたらされた硫酸の量は約10メガトンと見積もられており、火山噴火による擾乱としては、観測史上最大のものであった。また硫酸液滴以外に鉍物質の火山灰も大量に含まれていたことが推定されている。

このような火山起源のエアロゾルが気温に及ぼす影響を評価する上で必要なことを図10の概念図にまとめた。成層圏大気の組成、エアロゾルの放射特性、地球規模での輸送過程のすべてが、成層圏エアロゾルの気候への影響の決定に関与しているので、エアロゾルの気温への影響の評価は容易ではない。しかし、最近の観測体制の充実(レーザーレーダーや人工衛星の利用、飛行機による直接測定)によって、エルチチョンの噴火についてかなり多くの情報が得られている。エ

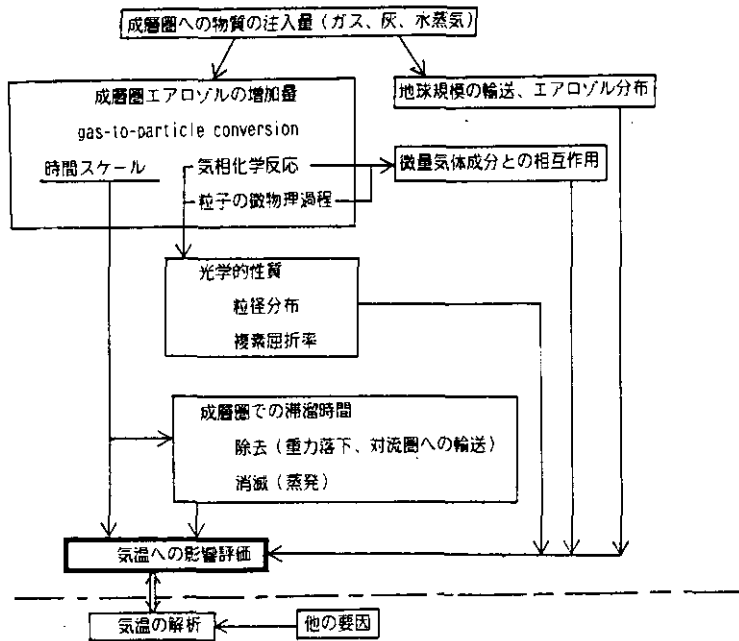


図10 成層圏エアロゾルが気温分布に影響を与える要素のブロック図

ルチジョン噴火に関する論文も観測結果を中心に100編近くが出されている。この結果、成層圏に注入された含硫黄化合物の量(SO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>S)、そしてそれらからエアロゾルへの変換の時間スケール<sup>43)</sup>、またエアロゾル輸送の時間、空間スケールについてはある程度全体像がつかめている。しかし、前章でふれたように、エアロゾルの光学的性質、すなわち、複素屈折率や粒径分布も大気の加熱率を決める重要なパラメーターである。これらは粒子の組成(硫酸液滴と火山灰では加熱率が大きく異なる)、含硫黄化合物と微量成分(例えばOH)との化学反応<sup>44)</sup>、粒子形成の微物理過程と密接な関連を持っている。これらについての十分な情報が今一つかけているのはサンプリング法などの直接観測に頼っているからであろう。多波長を用いたレーザーレーダーで粒径分布を測定する試みや偏光解消度の測定なども行われており、今後これらの情報がリモートセンシングで得られるようになれば、より詳細な評価が可能となるであろう。また火山活動とエルニーニョの関連についての最近の議論のように、大気の運動へのエアロゾルの影響を加えた議論が今後必要であろう。

謝 辞

本稿中で引用したレーザーレーダーによる観測の結果は筆者が名古屋大学水圏科学研究所の岩坂助教授と共同で行った研究結果をまとめたものである。岩坂助教授並びに研究室の関係者の方々に深く感謝いたします。

## 付 録

レーザーレーダーで得られるのは、エアロゾルと大気分子による後方散乱強度の和である。エアロゾルの後方散乱係数 $\beta_a$ は、1 ミクロン以下程度の粒子に対しては、ほぼ質量濃度と対応させて考えるとのできる量である。

$\beta_m$ を大気分子の後方散乱係数として、散乱比は、

$$R = \frac{\beta_a + \beta_m}{\beta_m} = 1 + \frac{\beta_a}{\beta_m}$$

と定義され、 $R - 1$ は、光学的にみたエアロゾルの混合比といえる。高度で $\beta_a$ を積分した値をIBC (Integrated Backscattering Coefficient) と呼ぶことにする。すなわち、

$$IBC = \int \beta_a dz$$

となり、IBCは、単位気柱当たりのエアロゾル量にほぼ対応する。また、エアロゾルの体積消散係数 $\sigma_e$ と $\beta_a$ の比が高度について大きく変化しなければ、光学的厚みに換算することができる量である。

## 引 用 文 献

- 1) Junge C. E., C. W. Chang and J.E.Manson (1961) : Stratospheric aerosols. *J.Meteor.*, **18**, 81-108.
- 2) Gruner, P., and H. Kleinert ( 1927) : 'Die Dämmerungserscheinungen' in *Probleme der Kosmischen physik*, Bd. X, Hamburg, Henri Grand.
- 3) Turco, R. P., P. Hamill, O. B. Toon, R. C. Whitten and C. S. Kiang (1979) : A one dimensional model describing aerosol formation and evolution in the stratosphere : I. Physical processes and mathematical analogs. *J. Atmos. Sci.*, **36**, 699-717.
- 4) Crutzen, P. J. (1976) : The possible importance of CSO for the sulfate layer of the stratosphere. *Geophys. Res. Lett.*, **3**, 73-76.
- 5) Mossop, S. C. (1965) : Stratospheric particles at 20km altitude. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **29**, 201-207.
- 6) Pollack, J. B., O. B. Toon, C. Sagan, B. Summers, B. Baldwin and W. V. Camp (1976) : Volcanic explosions and climate change : A theoretical assessment. *J. Geophys. Res.*, **81**, 1071-1083.
- 7) Hansen, J., D. Johnson, A. Lacis, S. Lebedeff, P. Lee, D. Rind and G. Russell (1981) : Climatic impact of increasing atmospheric carbon dioxide. *Science*, **213**, 957-966.
- 8) Grams, G. and G. Fiocco (1967) : Stratospheric aerosol layer during 1964 and 1965. *J. Geophys. Res.*, **72**, 3523-3542.
- 9) Itabe, T., M. Fujiwara and M. Hirono (1977) : Temporal variation of the stratospheric aerosol layer after the Fuego eruption observed by lidar in Fukuoka. *J.Meteor. Soc. Jpn.*, **55**, 606-612.
- 10) Iwasaka, Y. (1981) : Variation of stratospheric aerosol content measured by laser radar. *J. Meteor. Soc. Jpn.*, **59**, 446-451.
- 11) Fujiwara, M., T. Shibata and M. Hirono (1982) : Lidar observation of sudden increase of

- aerosols in the stratosphere caused by volcanic injections II. Sierra Negra event. *J. Atmos. Terr. Phys.*, **44**, 811-818.
- 12) Hirono, M., M. Fujiwara, T. Shibata and N. Kuguniya (1981) : Lidar observations of volcanic clouds in the stratosphere over Fukuoka, caused by eruptions of Mt. St. Helens in May 1980. *Geophys. Res. Lett.*, **8**, 1019-1022.
  - 13) McCormick, M. P., T. J. Swissler, W. P. Chu and W. H. Fuller, Jr. (1978) : Postvolcanic stratospheric aerosol decay as measured by lidar. *J. Atmos. Sci.*, **35**, 1296-1303.
  - 14) McCormick, M. P., T. J. Swissler, W. H. Fuller, W. H. Hunt and M. T. Osborn (1984) : Airborne and ground-based lidar measurements of the El Chichón stratospheric aerosol from 90°N to 56°S. *Geofisica Internacional, Mexico*, **23-2**, 187-221.
  - 15) Mroz, E. J., A. S. Mason and W. A. Sedlacek (1983) : Stratospheric sulfate from El Chichón and the mystery volcano. *Geophys. Res. Lett.*, **10**, 873-876.
  - 16) Hayashida, S. and Y. Iwasaka (1985) : On the long term variation of stratospheric aerosol content after the eruption of volcano El Chichón : Lidar measurements at Nagoya, Japan. *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **63**, 465-473.
  - 17) Scientific Event Alert Network Bulletin (1982-1983) : Vol.8-9.
  - 18) Pinnick, R. G., S. G. Jennings and P. Chele (1980) : Relationship between extinction, absorption, backscattering and mass content of sulfuric acid aerosol. *J. Geophys. Res.*, **85**, 4059-4066.
  - 19) Hayashida, S. and Y. Iwasaka (1983) : Lidar observation of stratospheric aerosol increase after the El Chichón eruption . Nagoya, April to December 1982, *Mem. Natl. Inst. Polar Res., Spec. Issue*, **29**, 191-200.
  - 20) Uchino, O. (1985) : On dispersion processes of the El Chichón dust particles in the lower stratosphere. *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **63**, 288-293.
  - 21) Matson, M. and A. Robock (1984) : Satellite detection of the 1982 eruptions and stratospheric dust cloud. *Geofisica Internacional, Mexico*, **23-2**, 117-128.
  - 22) Strong, A. E. (1984) : Monitoring El Chichón aerosol distribution using NOAA-7 satellite AVHRR sea surface temperature observations. *Geofisica Internacional, Mexico*, **23-2**, 129-141.
  - 23) Hirono, M. T. Shibata, M. Fujiwara, and N. Fujiwara (1984) : Enormous increase of volcanic clouds in the stratosphere over Fukuoka after April 1982. *Geofisica Internacional, Mexico*, **23-2**, 259-276.
  - 24) 林田佐智子(1985). : レーザーレーダーによる成層圏エアロゾルの研究—エルチヨン火山噴火の影響を中心に—. 名古屋大学, 博士論文.
  - 25) 塩原匡貴・田中正之・中島映至・川口貞男・山内恭(1985) : 南極昭和基地における太陽直達光および周辺光の分光観測. 日本気象学会秋季大会予稿集, 172.
  - 26) Gooding, J. L., U. S. Clanton, E. M. Gabel and J. L. Warren (1983) : El Chichón volcanic ash in the stratosphere : Particle abundances and size distributions after the 1982 eruption. *Geophys. Res. Lett.*, **10**, 1033-1036.
  - 27) Iwasaka, Y. and S. Hayashida (1981) : The effects of the volcanic eruption of St. Helens on the polarization properties of stratospheric aerosols : Lidar measurement at Nagoya. *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **59**, 611-614.
  - 28) Reiter, R., H. Jäger, W. Carnuth and W. Funk (1979) : The stratospheric aerosol layer observed by lidar since October 1976. A contribution to the problem of hemispheric climate. *Arch. Met. Geoph. Biokl., Ser. B.*, **27**, 121-149.
  - 29) Hayashida, S., A. Kobayashi and Y. Iwasaka (1984) : Lidar measurements of stratospheric aerosol content and depolarization ratios after the eruption of El Chichón volcano :

- measurements at Nagoya, Japan. *Geofisica Internacional, Mexico*, **23-2**, 277-288.
- 30) Knollenberg, R. G. and D. Huffmann (1983) : Measurements of the aerosol size distribution in the El Chichón cloud. *Geophys. Res. Lett.*, **10**, 1025-1028.
  - 31) Oberbeck, V. R., E. F. Danielsen, K. G. Snetssinger, G. V. Ferry, W. Fong and D. M. Hayes (1983) : Effect of the eruption of El Chichón on stratospheric aerosol size and composition. *Geophys. Res. Lett.*, **10**, 1021-1024.
  - 32) Woods, D. C. and R. L. Chuan (1983) : Size-specific composition of aerosols in the El Chichón volcanic cloud. *Geophys. Res. Lett.*, **10**, 1041-1044.
  - 33) Vupputuri, R. K. R. and J. P. Blanchet (1984) : The possible effects of El Chichón eruption on atmospheric thermal and chemical structure and surface climate, *Geofisica Internacional, Mexico*, **23-3**, 433-447.
  - 34) Fiocco, G., A. Mugnai and W. Forlizzi, (1978) : Effects of radiation scattered by aerosols on the photodissociation of ozone. *J. Atmos. Terr. Phys.*, **40**, 949-961.
  - 35) Yamamura, H., M. Hirono, O. Uchino and M. Maeda (1983) : Effects of aerosol scattered radiation on minor atmospheric species concentrations in a one-dimensional model. *Mem. Natl. Inst. Polar Res.*, **29**, 201-212.
  - 36) Angell, J. K., J. Korshover and W. G. Planet (1985) : Ground-based and satellite evidence for a pronounced total-ozone minimum in early 1983 and responsible atmospheric layers. *Month. Weather Rev.*, **113**, 641-649.
  - 37) Robock, A. (1984) : Climate model simulations of the effects of the El Chichón eruption. *Geofisica Internacional, Mexico*, **23-3**, 403-414.
  - 38) Labitzke, K. and B. Naujokat (1983) : On the variability and on trends of the temperature in the middle stratosphere. *Contributions to Atmos. Phys.*, **56**, 495-507.
  - 39) Quiroz, R. S. (1983) : The isolation of stratospheric temperature change due to the El Chichón volcanic eruption from nonvolcanic signals. *J. Geophys. Res.*, **88**, 6773-6780.
  - 40) Angell, J. K. and J. Korshover (1984) : Comparison of tropospheric temperatures following Agung and El Chichón volcanic eruptions. *Month. Weath. Rev.*, **112**, 1457-1463.
  - 41) Handler, P. (1984) : Possible association of stratospheric aerosols and El Niño type events. *Geophys. Res. Lett.*, **11**, 1121-1124.
  - 42) Hirono, M., T. Shibata and M. Fujiwara (1985) : A possible relationship of volcanic aerosol variations with El Niño Southern oscillations - Lidar observations of volcanic aerosols in the atmosphere. *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **63**, 303-310.
  - 43) Hofmann D. J. and J. Rosen (1984) : On the temporal variation of size and mass during the first 18 month following the 1982 eruption of El Chichón. *J. Geophys. Res.*, **89**, 4883-4890.
  - 44) McKeen, S. A., S. C. Liu and C. S. Kiang (1984) : On the chemistry of stratospheric SO<sub>2</sub> from volcanic eruptions. *J. Geophys. Res.*, **89**, 4873-4881.

6

地表面からの粒子の飛散

Particle Re-entrainment from Ground Surface

金谷 健<sup>1</sup>

Ken KANAYA<sup>1</sup>

要 旨

地表面からの粒子の飛散は、表土の損失による農業への悪影響だけでなく大気環境への影響(気候や視程などへの影響)も懸念されている。そこで、大気中の粒子状物質の存在量に占める飛散粒子の寄与率、及び大気環境の議論で重要な $10\mu\text{m}$ 以下の微小粒子の飛散メカニズムに関してレビューした。前者に関しては寄与率約24%というUS標準大気の手帳があるがこれは「おおよその目安」程度に理解すべきであることがわかった。後者に関しては、大粒子の衝突による微小粒子飛散の可能性があること、微小粒子は大粒子と違って粒子間の付着・凝集力のためにいくつかの粒子が付着・凝集して飛散することなどがわかった。

Abstract

Particle re-entrainment from ground surface, may cause not only "Land degradation" but also "The influence to global atmospheric environment". So, the fraction of re-entrained particle to air-borne particle, and the re-entrainment mechanism of particle smaller than  $10\mu\text{m}$  which is important on discussion of atmospheric environment, are reviewed.

According to US Standard Atmosphere, the fraction is about 24%. But this value must be taken "rough estimate". As to the re-entrainment mechanism of particle smaller than  $10\mu\text{m}$ , it is supposed that such particle may be re-entrained by the impact of large particle which is already re-entrained, and may be re-entrained on the state of "aggregate particle" because of aggregate-force between such particles(this force can be neglected between large particles).

1 はじめに

地表面からの粒子(土壌粒子、砂粒子等)の風による大気中への飛散現象は、次の2点において「地球規模の問題」となる可能性がある。

第1点目は、農業への悪影響である。Pimentelら<sup>1)</sup>の調査によると、米国では $5 \times 10^9$  t/yもの

1. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.



(風・水による)表土損失があり、このうち20%が風による飛散、80%が河川等の水の流れによる流失とのことである。またこの $5 \times 10^9$  t/yの表土損失に伴う植物養分(N, P, K等)損失は $5 \times 10^7$  t/y以上であり、ドル換算すると78億ドル/y以上と推定されている。またBrown<sup>2)</sup>によると、米国テキサス州・コロラド州では風による表土損失が毎年1エーカー(4047m<sup>2</sup>)当たり各14.9 t, 8.9 tもあるとのことである。このように風による地表面からの粒子の飛散現象は、まず第1に農地の破壊(表土損失)の一要因となり、農業へ悪影響を及ぼしている。

第2点目が大気環境への影響である。周知のように大気中の粒子状物質は、気候(特に放射エネルギー収支に与える効果<sup>3)</sup>)や視程などへ影響を及ぼす。そして後述のように、大気中の粒子状物質の存在量に占める飛散粒子の寄与率は小さくないと推定されている。

この第2点目が地球規模「大気環境」問題と考えられる。そこで本報告では次の二つの項目に関する知見を紹介しながら、地表面からの粒子の飛散が「地球規模大気環境」へ及ぼす影響を論じた。

- ・「大気中の粒子状物質の存在量に占める飛散粒子の寄与率」に関する知見
- ・「10 $\mu$ m以下の粒子の飛散メカニズム」に関する知見

## 2 「大気中の粒子状物質の存在量に占める飛散粒子の寄与率」に関する知見

「地球規模(ただし対流圏)」での「大気中の粒子状物質の存在量に占める飛散粒子の寄与率」のデータが、US標準大気<sup>4)</sup>に(発生源別に)示されている(表1)。さて表1では飛散粒子として、「風による砂塵」と「農耕地細塵」とが挙げられ、大気中での存在比(寄与率)は各24.1%, 0.1%以下と

表1 対流圏エアロゾルの発生源、滞留時間と平衡存在量<sup>3,4,5)</sup>

発 生 源	生成量 (t/d) S	滞留時間 (d) T	存在量 (t) C	存在比 (%)
風による砂塵	10 <sup>6</sup>	15	1.6 $\times$ 10 <sup>7</sup>	24.1
海面よりの飛沫	3 $\times$ 10 <sup>6</sup>	2	7.6 $\times$ 10 <sup>6</sup>	11.9
流星塵	550	30	1.5 $\times$ 10 <sup>3</sup>	—
火山灰(間歇的)	10 <sup>4</sup>	15	1.6 $\times$ 10 <sup>5</sup>	0.2
山火事(間歇的)	4 $\times$ 10 <sup>5</sup>	15	6.2 $\times$ 10 <sup>6</sup>	9.9
植生より排出	3 $\times$ 10 <sup>6</sup>	5	1.7 $\times$ 10 <sup>7</sup>	25.8
硫黄系列	10 <sup>6</sup>	5	5.5 $\times$ 10 <sup>6</sup>	8.6
窒素系列、アンモニア	7 $\times$ 10 <sup>5</sup>	5	3.9 $\times$ 10 <sup>6</sup>	6.0
NO <sub>x</sub> →NO <sub>3</sub>	10 <sup>6</sup>	5	5.5 $\times$ 10 <sup>6</sup>	7.7
火山噴出ガス	10 <sup>3</sup>	15	1.6 $\times$ 10 <sup>4</sup>	—
燃焼・工業排出	3 $\times$ 10 <sup>5</sup>	5	1.7 $\times$ 10 <sup>3</sup>	2.6
農耕地細塵	10 <sup>3</sup>	5	5.5 $\times$ 10 <sup>3</sup>	—
炭化水素蒸気	7 $\times$ 10 <sup>3</sup>	5	3.9 $\times$ 10 <sup>4</sup>	0.1
人為的硫酸塩	3 $\times$ 10 <sup>5</sup>	5	1.7 $\times$ 10 <sup>6</sup>	2.6
人為的硝酸塩	6 $\times$ 10 <sup>4</sup>	5	3.3 $\times$ 10 <sup>5</sup>	0.5
人為的アンモニア	3 $\times$ 10 <sup>3</sup>	5	1.7 $\times$ 10 <sup>4</sup>	—

(注) Cは次式から求めている、 $C = S + S \sum_{j=1}^{\infty} e^{-j/T} p^{-j}$

なっている。これらの値はどのようにして推定されたのであろうか？

まず滞留時間Tについて。US標準大気及びその引用文献を読む限りでは、表1に示された発生源別のTの値の根拠は不明である。「大体このくらいだろう」ということでTの値を推定した、と筆者は推定する。

次に粒子生成量Sについて。US標準大気では、Hidyら<sup>5)</sup>の文献を根拠としている。まず「風による砂塵(Dust rise by wind)」の生成量であるが、HidyらはさらにJudson<sup>6)</sup>の文献を根拠として  $2 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  t/dと推定している(なおHidyらの文献がUS標準大気に引用される際に、上限値  $1 \times 10^6$  t/dのみが用いられた理由は不明である)。ではJudsonの文献は、上記のデータの計算・測定方法等の記された「原論文」か、実はJudsonの文献は「総説」である。そして「風による砂塵」は地球規模で  $0.6 \times 10^8 \sim 3.6 \times 10^8$  t/yつまり  $0.2 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^6$  t/d、という値を示しているにもかかわらず、残念なことにその引用文献が記されていない。次に「農耕地細塵(Cultivation dust rise)」の生成量であるが、US標準大気では表1に示すように  $10^3$  t/dとしている。そしてその根拠としてやはり前出のHidyらの文献を挙げている。そこでHidyらの文献をみると、「米国のみ」の農耕地細塵生成量として  $10^2 \sim 10^3$  t/d、と記されている(米国のみで地球規模の値を代用している点、及び上限値  $10^3$  t/dを用いている点の双方に問題がある)。なお、Hidyらの文献では、この  $10^2 \sim 10^3$  t/dという値の根拠(引用文献等)は記されていない。

以上の検討から、US標準大気にまとめられている「風による砂塵」「農耕地細塵」に関する地球規模での生成量(t/d)・滞留時間(d)・及びその両者から計算される存在量(t)の値は、「おおよその目安」程度に理解すべきであると言えよう。しかも筆者の知る限り、地表面からの飛散粒子の大気中存在量に関する「地球規模」でのデータはUS標準大気にしか記されていない。したがってこの点に関しては、今後地球規模での調査・研究がまだまだ必要と考える。

(参考)

なお日本国内での局地的調査例も参考として示す。表2は溝畑ら<sup>7)</sup>の行った堺市での粒子状物質の各発生源の寄与率調査結果である(CEB法(Chemical Element Balance法)による)。土壤粒子の寄与率が33.0%と一番主要なものとなっている。これは地表面からの飛散粒子と考えてよいだろう。また大喜多ら<sup>8)</sup>の八丈島での調査では、土壤粒子の寄与率が16~21%となっている。

このように日本国内での局地的調査では、大気中の粒子状物質の20~30%程度を土壤粒子が占めている。

表2 堺市における粒子状物質の各発生源の寄与率<sup>7)</sup>

発 生 源	比率(%)
土壤粒子	33.0
海塩粒子	1.9
製鉄所	5.4
じんかい焼却	3.0
石油燃焼	2.4
ガソリン車	3.5
ジーゼル車(予想)	18.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (予想)	11.8
その他	21.0
合 計	100.0

### 3 10 $\mu\text{m}$ 以下の粒子の飛散メカニズム

さて、地表面から粒子はどのようなメカニズムで大気中へ飛散していくのだろうか？ この点については土木工学(河川工学・海岸工学)や粉体工学などにおいて、古くから研究されてきた。河川における土砂の移動・砂丘の形成と移動<sup>9,10)</sup>・粉体の空気輸送や粉体貯蔵所での粉じん飛散<sup>11)</sup>などの観点からの研究である。またエアロゾル工学の立場からのレビュー<sup>12)</sup>も最近出された。

しかしそれらの研究のほとんどは粒径数十 $\mu\text{m}$ 以上の「大粒子(大気環境への影響の議論では)」が対象であり、大気環境への影響の議論で重要となる微小粒子(例えば10 $\mu\text{m}$ 以下の粒子；環境基準の対象)を対象とした研究は極めて少ない。その少ない研究例のいくつかを以下に紹介したい。

10 $\mu\text{m}$ 以下の粒子の飛散は、「(大粒子のように)風による掃流力そのものによって起こる」のではなく、既に飛散した大粒子(Saltation Particles；Saltationは「ピョンピョン跳ねる」という意味で、飛散の一形態である)が10 $\mu\text{m}$ 以下の粒子に衝突することによって起こるのではないかと、Fairchildら<sup>13)</sup>は風洞実験の結果から推定している。この実験は平均粒径7 $\mu\text{m}$ 、0.8 $\mu\text{m}$ のアルミニウム粒子の飛散現象を調べたものである。大粒子(ガラスビーズ；100 $\mu\text{m}$ 、200 $\mu\text{m}$ )が共存していると、アルミニウム粒子の飛散率(堆積アルミニウム粒子総量のうち、1秒間に飛散した粒子量の割合)が、大粒子の共存しない場合に比べて2～3倍に増大したことをFairchildらは実測し、上記推定を行ったのである。

この報告は10 $\mu\text{m}$ 以下の粒子の飛散メカニズムを考える上で興味深い。しかし、「飛散状態の粒径(これが大気中で観測される飛散粒子の粒径である！)」を測定していない点に十分注意する必要がある。というのは粒子が堆積している場合、粒径が小さくなると粒子間の「付着力(分子間力・水分による毛管力・静電力など；粒径のほぼ一乗に比例)」が、個々の粒子に作用する「重力(粒径の三乗に比例)」に比べて相対的に強くなる。両者は約30 $\mu\text{m}$ で一致し、それより大きい粒子は重力支配、それより小さい粒子は付着力支配、と言われている(感覚的に表現すると、重力支配粒子の堆積層は「さらさら」しており、付着力支配粒子の堆積層は「べたべた・ふわふわ」している)<sup>14)</sup>。

したがってここで問題としている10 $\mu\text{m}$ 以下の粒子の飛散を考える場合、「7 $\mu\text{m}$ の粒子で構成された粒子堆積層から飛散した粒子の「飛散状態の」粒径も、7 $\mu\text{m}$ である」とは、断じて言えないのである(後述のように、飛散状態の粒径は7 $\mu\text{m}$ よりずっと大きくなる；いくつかの粒子が互いに凝集[Aggregate]しているのである)。

(参考)

\* なおFairchildらは「平均粒径7 $\mu\text{m}$ 、0.8 $\mu\text{m}$ 」の測定方法については記述していない。しかし、何らかの方法で粒子を「分散」させてから粒径測定したのであろうと推定される。おそらく水中に分散させてから、水中での粒子の終末沈降速度を測定したのであろう。

\* 以下、上記のように何らかの方法で分散させてから測定された粒子及び粒径を各「一次粒子(Primary Particle)」・「一次粒径(Primary Particle Diameter)」と呼び、いくつかの一次粒子が互いに

付着・凝集して大きくなった粒子及びその粒径を各「凝集粒子(Aggregate Particle)」、「凝集粒径(Diameter of an Aggregate Particle)」と呼ぶ。念のため付言すると、この「一次粒子」は大気汚染分野で通常用いられる「一次粒子(工場・自動車等から排出された時点で既に粒子であるもの)」とは全く別の概念である。適切な用語がないので止むを得ず用いる。

このような点に注意した研究が最近、増田ら<sup>15)</sup>によってなされた。増田らは、矩形流路の内壁面のくぼみに微粒子(一次粒径の平均値 $10.9\mu\text{m}$ 、 $3.6\mu\text{m}$ 、 $2.7\mu\text{m}$ ；水中沈降法で測定)を堆積させて、空気流により飛散させた飛散状態の粒子そのものを、顕微鏡付テレビモニターで観察した。その結果、飛散状態の粒子の平均粒径は一次粒径よりずっと大きいことを確認した。例えば一次粒径 $10.9\mu\text{m}$ のJIS標準ダスト(5種)の場合、飛散状態の粒子の粒径は粒子層の充てん率0.2、0.5に対して各 $68\mu\text{m}$ (幾何標準偏差 $1.60\mu\text{m}$ )、 $30\mu\text{m}$ (幾何標準偏差 $1.61\mu\text{m}$ )であった。一次粒径 $3.6\mu\text{m}$ のJIS標準ダスト(10種)の場合、飛散状態の粒子の粒径は粒子層の充てん率0.15、0.3に対して各 $60\mu\text{m}$ (幾何標準偏差 $1.59\mu\text{m}$ )、 $18\mu\text{m}$ (幾何標準偏差 $1.66\mu\text{m}$ )だった。

したがって増田らの研究から、地表面から飛散した「飛散状態の粒子」の大部分は粒径 $10\mu\text{m}$ 以上だろうと推定される。しかし現実には大気中で $10\mu\text{m}$ 以下の土壤粒子がSPMとして前述(溝畑ら<sup>7)</sup>、大喜多ら<sup>8)</sup>)のように観測されている。この両者が共に矛盾なく説明されるためには、次の二つの少なくともいずれかが現実には起こっていないとおかしい。

- ①飛散状態の粒子の中に、わずかな比率ではあるが $10\mu\text{m}$ 以下の粒子が存在している。そしてそれが大気中で観測される。
- ②飛散当初は $10\mu\text{m}$ 以上であったが大気中で(例えば一次粒子に)分解して $10\mu\text{m}$ 以下の粒子になるものがあり、それが大気中で観測される。

この後者②に関して、Kousakaら<sup>16)</sup>の研究が参考になる。この研究は種々のDisperser(金網・ベンチュリー管・オリフィス管・キャピラリー・回転羽根)へ微粒子(平均粒径 $0.64\mu\text{m}$ の $\text{CaCO}_3$ 、 $0.31\mu\text{m}$ の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ；水中沈降法による)を通過(金網・回転羽根の場合は衝突)させると、通過(衝突)させない場合に比べてどのくらい粒径が変化するかを調べた研究である。金網(目開き $60\mu\text{m}$ )に $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を衝突させると、衝突させない場合に比べて粒径が $\text{CaCO}_3$ で $2.5\mu\text{m}$ から $0.95\mu\text{m}$ へ(風速 $6.0\text{m/s}$ )、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ で $2.0\mu\text{m}$ から $0.95\mu\text{m}$ へ(風速 $7.2\text{m/s}$ )それぞれ減少した。その他のDisperserの効果はもっと弱かった。例えばベンチュリー管では、粒径が $\text{CaCO}_3$ で $2.5\mu\text{m}$ から $1.9\mu\text{m}$ へ(しほり部分の風速 $70.7\text{m/s}$ )、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ で $2.0\mu\text{m}$ から $1.3\mu\text{m}$ (しほり部分の風速 $28.0\text{m/s}$ )へと減少した程度である。この結果から、 $\text{CaCO}_3$ や $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の粒子はたとえ水中では $0.64\mu\text{m}$ とか $0.31\mu\text{m}$ とかいう微粒子に分散しても、大気中ではかなり強固に $2\mu\text{m}$ 程度に凝集していて金網にぶつかったり風速を急に加速・減速させたりしてもあまり分解しない、と言えるだろう。飛散当初 $10\mu\text{m}$ 以上であった粒子の場合も同様の傾向がみられるのかどうかは現時点では不明だが、少なくとも通常の大気環境中でありうるくらいの気流の変化によって分解する可能性は少ないだろう。

#### 4 むすび

地表面からの粒子の飛散が「地球規模大気環境問題」へ及ぼす影響に関するレビューを行ってきた。以下にそのまとめを記す。

##### 4.1 「大気中の粒子の存在量に占める飛散粒子の寄与率」に関する知見

US標準大気には、「地球規模(ただし対流圏)」での「大気中の粒子状物質の存在量に占める飛散粒子(風による砂じん・農耕地細塵)の寄与率」が約24%である、というデータが示されており、非常に参考になる。ただしそのデータの引用文献を調べたところ上記の値は「おおよその目安」程度に理解すべきであり、今後の調査・研究が必要であると考えられる。なお日本国内の局地的データとしては20~30%程度という報告例がある。

##### 4.2 「10 $\mu$ m以下の粒子の飛散メカニズム」に関する知見

粒子の飛散メカニズムに関しては古くから土木工学・粉体工学などの分野で研究されてきたが大気環境への影響の議論で重要となる微小粒子(例えば10 $\mu$ m以下の粒子)に関してはほとんど研究されておらず、もっと大きな粒子を対象としたものが大部分である。その少数の研究例から次のことが言えよう。

(1) 10 $\mu$ m以下の粒子の飛散は、(大粒子のように)風による掃流力そのものによって起こるのではなく、既に飛散した大粒子が衝突することによって起こるのではないか。

(2) 微小粒子は大粒子と違って、粒子間の付着力・凝集力が重力に比べて強い。そのため10 $\mu$ m以下の粒子の飛散を考える場合、水中沈降法等で測定された粒径と飛散状態の飛散粒子径(後者が大気中で測定される)とをはっきり区別しなくてはならない。後者は前者よりずっと大きく、10倍以上に達する場合さえある。したがって地表面から飛散した「飛散状態の粒子」の大部分は粒径10 $\mu$ m以上だろうと推定される。しかし現実には大気中に10 $\mu$ m以下の土壌粒子が寄与率20~30%程度も存在するという報告例がある。両者が矛盾なく説明されるためには、

- ・ 飛散状態の粒子の中に、わずかな比率だが10 $\mu$ m以下の粒子が存在していて、それが大気中で観測される(この点に関する研究は筆者の知る限り皆無であり今後の研究が望まれる)。
- ・ 飛散当初は10 $\mu$ m以上あったが大気中で分解して10 $\mu$ m以下の粒子となるものがあり、それが大気中で観測される(この点に関する研究は少しあるがそれによると、このような分解の可能性は少ない)。

という二つの少なくともいずれかが現実には起こっていないとおかしい。筆者は前者が主要な要因と推定するが、今後の調査・検討事項だろう。

引用文献

- 1) Pimentel, D., E. C. Terhune, R. Dyson-Hudson, S. Rochereau, R. Samis, E. A. Smith, D. Denman, D. Reifschneider and M. Shepard (1976) : Land degradation-effects on food and energy resources. *Science*, **194**, 149-155
- 2) Brown L.R. (1981) : World population growth · soil erosion · and food security. *Science*, **214**, 995-1002.
- 3) 三崎方郎(1981) : エアロゾルの挙動, 気象研究ノート, **142**, 8-9.
- 4) NOAA, NASA, USAF (1976) : U.S. Standard Atmosphere, 45-46.
- 5) Hidy G.M. and J.R. Brock (1972) : An Assessment of the Global Sources of Tropospheric Aerosols, Proceedings of the 2nd Clean Air Conference, 1089-1091
- 6) Judson, S. (1968) : Erosion of the land—or what's happening to our continents?. *Am. Sci.*, **56**, 356-374.
- 7) 溝畑 朗・真室哲雄(1980) : 堺における大気浮遊粒子状物質中の諸元素の発生源の同定 ( I ).大気汚染学会誌, **15**, 198-206.
- 8) 大喜多敏一(1982) : 大気保全学, 産業図書, 90p.
- 9) 河田恵昭(1976) : 飛砂・流砂における砂粒の流送機構に関する基礎的研究, 京都大学学位論文.
- 10) Bagnold, R.A. (1941) : *The Physics of Blown Sands and Desert unes*, London Mathuen. 金崎肇訳 (1963), 飛砂と砂丘の理論, 創造社.
- 11) 狩野 武(1976) : 粉体粒子の挙動, 産業技術センター, 第12章.
- 12) 高橋幹二編(1984) : 応用エアロゾル学, 養賢堂, 109-113.
- 13) Fairchild C.I. and M.I. Tillery (1982) : Wind tunnel measurements of the resuspension of ideal particles. *Atmos. Environ.*, **16**, 229-238.
- 14) 神保元二(1985) : 粉体の科学, 講談社ブルーバックス.
- 15) 増田弘昭・松坂修二・生三俊哉(1985) : 矩形空気流路内微粉体層からの粒子の再飛散, 化学工学論文集, **11**, 48-53.
- 16) Kousaka, Y., K.Okuyama, A.Shimizu and T.Yoshida (1979) : Dispersion mechanism of aggregate particles in air. *J. Chem. Eng. Jpn.*, **12**, 152-159.

7

## 極地域の雪氷中の微量元素濃度について Trace Element Concentrations in Snow and Ice in Polar Region

安部喜也<sup>1</sup>・西川雅高<sup>1</sup>

Yoshinari AMBE<sup>1</sup> and Masataka NISHIKAWA<sup>1</sup>

### 要 旨

北極や南極の雪や氷の成分組成は、工業化された地域の汚染が地球的規模で拡散しているかモニターする指標となる。

極地域の雪氷中の微量元素を測定した幾つかの論文をレビューした結果以下のような結論を得た。

グリーンランドで、コアサンプルの表層部で、工業化の発展と年代的に対応して、鉛の高い濃度が測定されており、他の元素でも類似の傾向があるなど、北極地方には汚染の影響が及んでいるとみられる。しかしながら南極地域では現在のところ大気汚染の影響による微量成分変化の明確なる証拠は得られていないようである。

今後これら地域における雪氷及び大気モニタリングの必要性は益々強くなるであろう。

### Abstract

Arctic and antarctic regions are remote from the industrialized region of the world and the concentration of chemical constituents in the snow and ice in these regions can be used as an index to monitor the global dispersion of pollutants through the atmosphere.

By reviewing several reports on the observation of the concentration of trace elements in surface snow and ice, and vertical distribution of them in the core sample of snow and ice in the arctic (mainly Greenland) and antarctic region, following conclusion was obtained.

In Greenland, an increase of the content of lead in the surface snow, which consisted with the recent increase of industrial activity, was observed. Similar results were also reported for Cd, Cu, Zn and Hg in Greenland ice core samples. It remains, however, some problems if any contamination has occurred in the sampling and analytical processes.

In Antarctica, on the other hand, no distinct evidence of pollution in global scale has been observed as yet.

Many problems such as the effects of volcanic activity on the elemental composition

---

1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2

Chemistry and Physics Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

of core samples, natural enrichment of trace elements in snow sample and possibility of pollution should be solved in future.

The importance of monitoring of the components in snow in these regions is pointed out.

## 1 まえがき

極地域、特に南極地域は、工業活動が盛んに行われている北半球中緯度地域から最も遠く離れているため、人間活動の影響を最も受けていない地域であると言ってよい。こうした地域は、現在のところわずかな場合を除いて人為的な汚染源をもたず、もたらされる影響は地域外から大気あるいは海洋を通じて行われる。極地域は今のところ多くの汚染物質に関して汚染のバックグラウンド地域と考えてよく、極地域が汚染されることはすなわち地球全体が汚染されていることを意味すると言っても過言でない。したがって、かかる地域の汚染の状態についてモニターすることは地球規模汚染の監視の上で最重要な課題の一つである。

本稿では、極地域の地表面の大部分を覆っている雪及び氷に含まれる各種微量元素に注目し、その実態について現在までに行われた調査研究の例を概観し、その特徴並びに起源についての議論を紹介する。特に氷床のコア試料中の微量元素の鉛直分布とそれに基づく環境の経年変動に関する知見を示し、問題点を明らかにすることを目指した。

対象としては従来の研究調査例の多い、南極大陸及びグリーンランドを取り上げた。いずれも入手の容易な文献に基づいたもので、必ずしも完全なものではない。特にソ連による研究調査の例は少なくないと考えられるが十分な文献調査を行わなかったので本論ではとりあげなかった。

## 2 南極大陸における雪中の微量元素濃度

1982年第23次南極観測の際に昭和基地周辺の二地点で積雪表面で採取した雪についてその含有成分を分析した結果を表1に示す<sup>1)</sup>。

既存の測定値と比較すると、Na, K, Ca, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等の主成分は、Aristrain<sup>2)</sup>による海岸部での雪の測定値とほぼ同様で、内陸部のその20~50倍となっている。一方Al, Mn, Fe, Cu, Cd, Pb等の微量成分はBoutron<sup>3,4)</sup>による内陸部での測定値とほぼ同じレベルである。しかしZnは10倍近く高い値を示した。Naを基準とした海水組成比に対する濃縮係数はB, Mg, K, Ca, Sr, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はいずれも1に近く、これら元素が主として海水起源であることが示された。また粒子態について、Alを基準とした地殻濃縮係数ではFe, Mn, Ti, Mg, Cu, Kは1に近く岩石起源粒子の存在を示した。これに対しZn, Cuはいずれの係数も10より高く、別の起源、あるいは特殊な濃縮過程の存在が示唆された。

Boutron<sup>3,11)</sup>は南極大陸の多数の地点で雪氷中の主成分、微量成分に関する多くの測定を行い、その起源に関して各種の解析を行っている。例として図1のDome Cにおける測定結果を表



表1 南極昭和基地近傍における雪中成分濃度( $\mu\text{g/l}$ )  
(Nishikawaら<sup>1)</sup>による)

	Totsuki cape (28 April '82)		S.16 (19 August '82)	
	dissol.	insol.	dissol.	insol.
Na	490	<0.2	430	<0.2
Mg	61	0.21	52	0.27
K	26	0.14	26	0.21
Ca	20	0.10	17	0.23
Cl <sup>-</sup>	850	—	760	—
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	120	—	95	—
B	0.42	—	0.18	—
Al	0.34	0.75	0.75	0.86
Ti	<0.009	0.19	<0.009	0.13
V	0.031	<0.002	(0.009)	<0.002
Mn	0.023	0.009	0.019	0.012
Fe	0.22	0.70	0.53	1.8
Cu	0.065	(0.004)	0.080	(0.004)
Zn	0.34	0.015	0.90	0.022
Sr	0.35	(0.001)	0.30	(0.002)
Cd	(0.001)	<0.001	(0.003)	<0.001
Pb	0.046	<0.02	0.090	<0.02

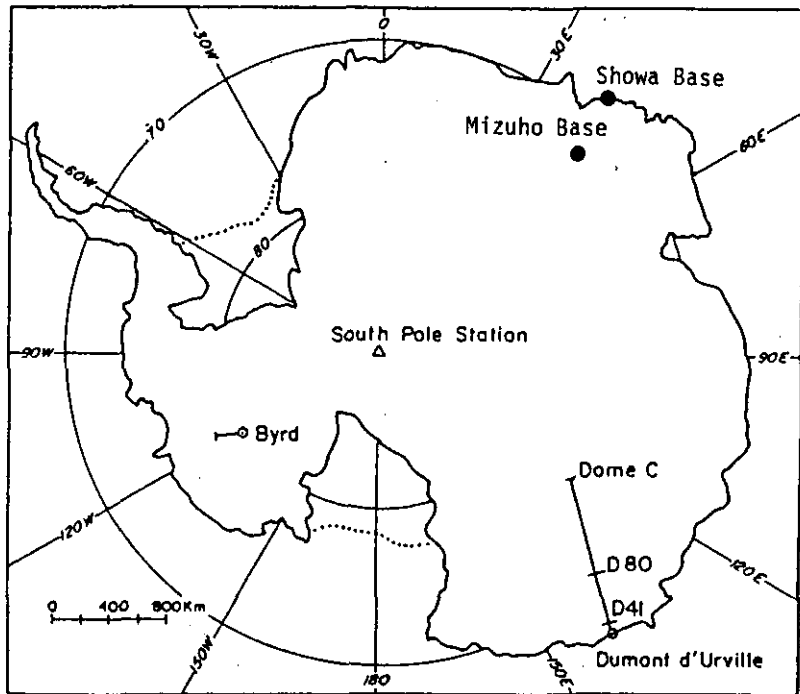


図1 南極大陸と観測地点

2に示すが、彼らは各地点で採取した250以上の試料の測定データをもとに主成分因子分析を行い、Al, Fe, Mnは地殻粒子起源であり、Na, Mg, K, Caは海岸からの距離によってその起源は海塩あるいは地殻粒子であり、海岸から500km付近までは海洋の影響が及ぶがそれより内陸では大陸起源のものが卓越することを示した。Pb, Cd, Cu, Zn, Agはいずれとも異なった一つ又は複数の起源によるとした。これについては人為汚染よりも、低温蒸発による地表面からの直接蒸発、植物や山火事、火山、海洋表面での濃縮といった自然のプロセスによる可能性をあげている。自然濃縮については、Weissら<sup>12)</sup>もアラスカ、グリーンランドの雪の測定例に基づいてその重要性を指摘している。

表2 南極大陸Dome Cにおける雪中の成分濃度(Boutronら<sup>3)</sup>)

Element	Mean, 10 <sup>-9</sup> g/g	Standard Deviation, 10 <sup>-9</sup> g/g
Na	18.8	5.8
Mg	2.49	0.69
K	1.39	0.87
Ca	1.17	0.31
Fe	1.12	0.57
Al	0.97	1.04
Mn	0.018	0.0056
Pb	0.028	0.011
Cd	0.032	0.034
Cu	0.027	0.021
Zn	0.058	0.053
Ag	0.0053	0.0025

### 3 グリーンランド及び北極地域の雪氷中の微量元素濃度

Boutron<sup>7)</sup>らはグリーンランド中央部で西海岸から東に向かって内陸400kmにわたり、雪中の微量成分の濃度を測定した。図2に示すように濃度はそれぞれ、Na, Mg, K, Ca, Fe, Alが1~20×10<sup>-9</sup>g/g(ppb), Znが500×10<sup>-12</sup>g/g(ppt), Mn, Pb, Cuが100×10<sup>-12</sup>g/g(ppt), Cd, Agが10×10<sup>-12</sup>g/g(ppt)程度のレベルにあり、Na, K, Ca, Fe, Alは海側で高く、内陸側で減少する傾向を示した。Crustal enrich factor((X/Al)snow/(X/Al)crust)はいずれの元素についても明らかに内陸で上昇し、400km付近で最大値を示した。(図3)

このように東西両岸から離れた島の中央部で濃縮係数が最大になったことについて海岸部にある露岩地域からもたらされる岩石起源のエアロゾルが海岸から離れるに従って減少することによって、あるいは岩石組成に近い大気中の大粒子エアロゾルの降水による取り込みが東西両海岸から離れるに従って減少することによるか、2通りの説明の可能性をあげている。

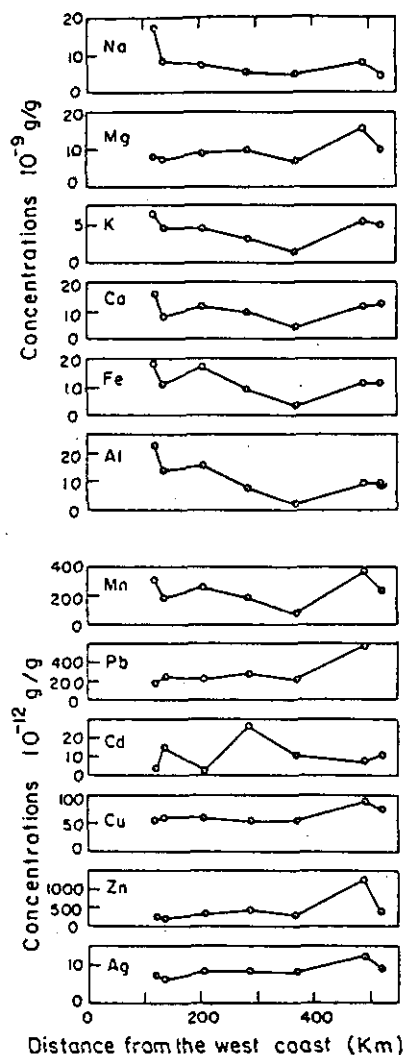


図2 グリーンランド雪中元素濃度の東西方向の分布 (Boutronら<sup>7)</sup>による)

Davidsonら<sup>13)</sup>は中央グリーンランド南部のDye-3地点付近で積雪表面を分析し、表3の結果を得ている。微量元素についてはいずれもBoutronらの結果とほぼ同オーダーの値である。彼らはこれと、並行して行った大気粒子の測定とから降下速度を推定し、地殻起源の元素がよりdry depositionの影響を受けやすいとしている。

北極地域の雪については北極海上の各地点の新雪中の微量元素についてのMart<sup>14)</sup>の測定がある(表4)。この結果はグリーンランド内陸部での測定結果と比べてPb, Cd, Cu, Niいずれも1

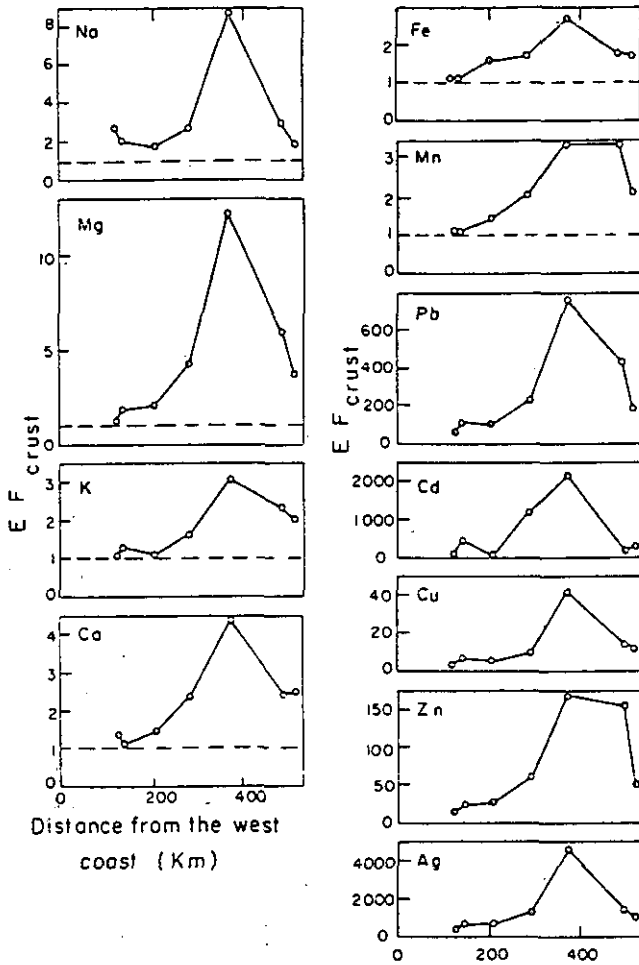


図3 グリーンランド横断線に沿った雪中元素の地殻濃縮係数 (Crustal enrichment factor)の分布 (Boutronら<sup>7)</sup>による)

表3 グリーンランドDye-3地点付近における雪中元素濃度(Davidsonら<sup>13)</sup>による)  
 Ag~Znは $10^{-12}$ g/g Ca~Tiは $10^{-9}$ g/g.

	Ag	As	Cd	Cu	Ni	Pb	SO <sub>4</sub>	Zn	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ti
18 July 1978 (fresh)	3.6	9.4	12	65	51	150	$219 \times 10^3$	280	<0.95	0.73	0.075	0.38	0.015	5.4	<0.092
24 July 1978 (old)	—	19	11	40	<49	140	$180 \times 10^3$	<210	8.6	7.6	0.60	2.0	0.063	14	0.13
2 August 1978 (fresh)	—	<37	7.8	57	<150	76	$120 \times 10^3$	<580	8.7	<1.6	0.11	0.43	<0.018	5.6	<0.81
20 June 1979 (fresh)	1.2	<16	17	35	<230	42	—	140	10	0.88	0.20	0.31	0.015	1.8	0.11
24 June 1979 (old)	1.2	<22	<19	28	<180	120	—	140	14	3.8	0.73	0.76	0.062	2.4	0.18

表4 北極海上の新雪中の微量元素濃度(1980年9月)(Mart<sup>14</sup>)による)

	Cd(ng kg <sup>-1</sup> )	Pb(ng kg <sup>-1</sup> )	Cu(ng kg <sup>-1</sup> )	Ni(ng kg <sup>-1</sup> )	Co(ng kg <sup>-1</sup> )
79°34'N04°43'W	—	—	—	13	<5
August 27, 1980	0.5	16.0	15	—	—
	0.6	20.1	25	—	—
$\bar{x}$	0.55	18.0	20	—	—
79°48'N07°10'W	0.3	10.0	—	26	—
August 28, 1980	0.4	17.5	—	20	—
$\bar{x}$	0.35	13.8	—	23	—
79°53'N09°20'W	0.4	10.3	—	20	—
August 28, 1980					
80°14'N13°01'W	0.4	12.5	10	22	<5
August 28, 1980	0.3	11.0	10	—	<5
	0.2	8.2	10	—	<5
	0.3	10.8	10	—	<5
	—	—	—	16	<5
$\bar{x}$	0.3	10.6	10	19	—
$s$	0.08	1.8	—	4.2	—
81°43'N03°31'W	0.3	12.8	10	—	—
September 2, 1980	0.4	12.5	10	18	<5
	0.3	13.0	15	23	—
	0.3	11.6	15	19	—
	—	—	—	18	—
$\bar{x}$	0.3	12.5	—	19.5	—
$s$	0.05	0.6	—	2.4	—
80°47'N05°08'E	0.4	14	—	32	—
September 5, 1980	0.5	16	—	22	—
$\bar{x}$	0.45	15	—	27	—
80°00'N02°31'W	0.3	11.4	20	—	—
September 6, 1980	0.3	12.3	15	23	—
	0.3	13.0	10	25	—
	0.4	18.1	15	—	—
	—	—	—	40	—
$\bar{x}$	0.3	13.7	—	29	—
$s$	0.05	3.0	—	9	—

けたばかり低い。また、積雪中の元素の分析結果と比較して、雪中成分濃度に、卓越気流の変化に基づく季節変化が起こることを示している。

北極域でのエアロゾルと雪の成分を比較した研究としてRahnら<sup>15)</sup>によるものがある(表5)。彼らはその違いを雪の形成のメカニズムに関連して説明し、この点が古い雪の成分について解釈する際に重要であることを指摘している。

#### 4 雪層及び氷床のコアサンプル中の元素濃度の分布

降った雪が上から順次堆積してできた雪層あるいは、こうした雪が融けることなく氷に変わっ

表5 アラスカ、バローにおけるエアロゾルと雪中の元素濃度と地殻濃縮係数 (Rahnら<sup>15)</sup>による)

Element	Aerosol		Snow	
	Concentration (ng m <sup>-3</sup> )	EF <sub>crust</sub>	Concentration (μg l <sup>-1</sup> )	EF <sub>crust</sub>
Na	770	74	144	15.9
Mg	160	21	41	6.1
Al	30	1.0	26	1.0
Ca	55	4.1	100	8.6
V	0.65	13.0	0.086	2.0
Mn	1.12	3.2	0.79	2.6
Zn	14.8	580	1.16	52
Cd	0.37	5,000	0.047	730
Hg	<0.4	<14,000	0.011	430

てできた氷床や氷河の水には過去に表面に降下した物質が保存されていることが期待される。堆積の時間的順序が変わらなければ、過去の現象の時間的推移を知る手がかりとなる。絶対年代との対応ができればコアサンプルを用いて環境変化の歴史を組み立てることが可能になり、特に近年の工業化の発展の時期との対比により、環境汚染の影響によることの判断もし得る。こうした観点から、極地域の氷雪のコアサンプル中の微量元素の測定が少なからず試みられている。

グリーンランド(図4)の雪層のコアサンプル中の鉛濃度の分析結果をまとめたMurozumiら<sup>16)</sup>による研究(図5)は、近年における大気中の鉛による汚染が極地域にまで及んでいることを年代的に示す図として、重要な成果である。雪中の鉛濃度が1800年頃からわずかに上昇し1950年頃から急激な上昇を示している。これは、鉛の世界的な生産額の変化と良い対応をしており、その時期からの大気中の鉛汚染の急速な増加を表している。Ngら<sup>17)</sup>はさらに深いコアサンプルについて数千年以上もの古い氷中の鉛を測定することにより天然のバックグラウンド濃度を推定して、上の結果を支持する議論を行っている。

一方、Weissら<sup>18)</sup>はグリーンランドの氷床の約60年分に相当するコアサンプル中の各成分の分析を行い、最近数十年ばかりの間に、化石燃料の燃焼に伴ってSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が増加していることを示し、さらにSb, Cd, Cu, Zn等の重金属も類似の傾向をもっていることを明らかにした(表6)。

Appelquistら<sup>19)</sup>はグリーンランドのCrete地点で約200年分の氷河のコアサンプル中の水銀濃度分布を測定し(表7)、1938年以降若干高くなっているがこのレベルの値は1770年代にも現れていること、また1783年のアイスランド Laki火山の爆発の影響は電気伝導度については著しかったが<sup>20)</sup>、水銀については見られなかったことを報告している。

南極地域の雪層や氷床のコアサンプルによる時代的变化の測定として、主成分についてはAristarainら<sup>21)</sup>その他による測定があるが、ここでは微量成分を取り扱ったものをあげる。

Petitら<sup>21)</sup>は東南極域の氷床から約3万年分の試料を得て、最終氷期末期の時期に含有粒子、

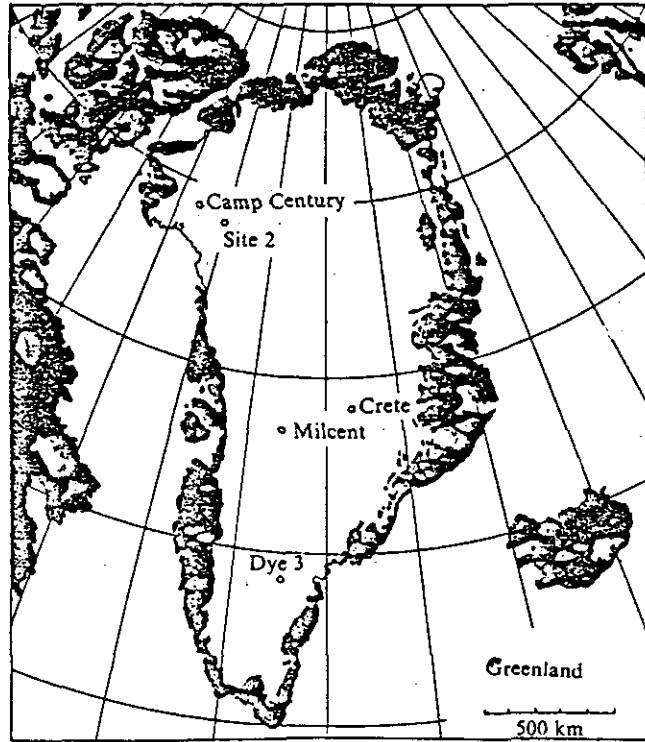


図4 グリーンランドにおける観測点

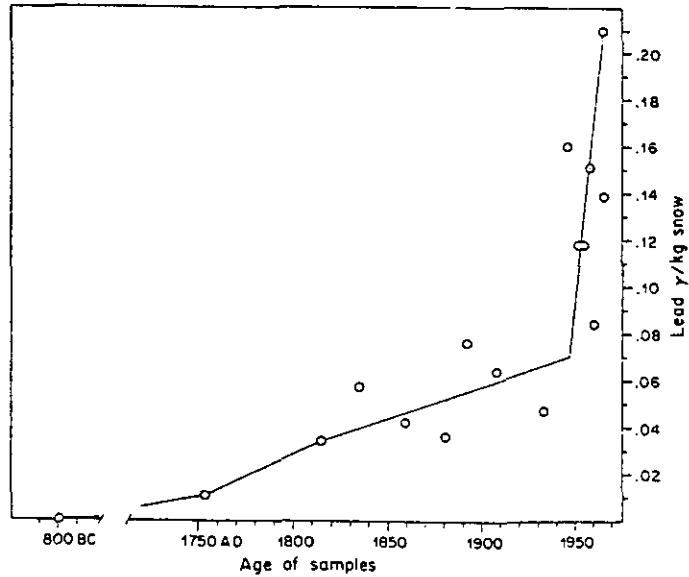


図5 グリーンランド Camp Century における雪のコア中の鉛濃度の経年変化 (Murozumiら<sup>16)</sup>による)

表6 グリーンランドDye-3地点における氷コア中の微量元素濃度の分布  
(単位: ng/kg) (Weissら<sup>18)</sup>による)

Sample	Time of deposition		Sb	Hg	Mn	As	Cu	Cd	Zn
	Year	Season							
71-1	1971	Summer	12	51	329	10	162	573	1090
71-2	1971	Spring	11	49	91	19	134	450	140
71-3	1970-1971	Winter	12	38		16	217	293	600
71-4	1970	Fall	55	45	557	22	1020	1380	2140
70-1	1970	Summer	48	32	306	30	625	727	1170
70-2	1970	Spring	47	54	335	38	955	411	920
70-3	1969-1970	Winter	29	70	225	9	5120	457	1400
70-4	1969	Fall	91	71	784	22	841	609	1390
69-1	1969	Summer	24	73	187	13	415	1010	420
69-2	1969	Spring	17	55	73	5	244	539	620
69-3	1968-1969	Winter	25	54	152	27	2500	317	880
69-4	1968	Fall	30	43	219	15	15700	834	2270
68-1	1968	Summer	10	36	104	7	1920	745	750
68-2	1968	Spring	21	41	250	35	1480	656	670
68-3	1967-1968	Winter	42	31	228	34	1880	547	860
68-4	1967	Fall	8	31	113	21	165	511	220
67-1	1967	Summer	21	29	200	12	224	674	2870
67-2	1967	Spring	40	37	188	22	523	595	800
67-3	1966-1967	Winter	84	62	228	28	1360	709	860
67-4	1966	Fall	48	51	173	2	653	740	860
		Average	34	48	250	19	851	639	1047
423-428	1915							25	
475-482	1910							16	
527-535	1905							86	
575-582	1900		18	78		31	153	144	960
677-686	1890							12	
782	1880			41					
991-1001	1859							30	290
1188	1840			48				16	
1203-1207	1839							5	70
1295-1308	1829							<2	
1521-1535	1807							<2	180
1572	1802			40					
		Average	18	52		31	153	34	375

Al, Znその他の濃度が現在の値よりも20倍近く高い(図6)ことから、その時期の気候について現在よりも大きな南北温度差のため大気大循環が強く、しかも乾燥していた時期であったと推定した。

一方、Boutronら<sup>11)</sup>は南極大陸の海岸部に露出している12000年以前の古い時代の氷河中の微量成分を測定し、現在の雪の値とあまり違ってないことを示した。

室住ら<sup>22)</sup>は「みずほ基地」で採取した深さ124mの氷のコアサンプル中の鉛含量を測定し、88m



表7 グリーンランド Crete(C)及びDye 3 (D)における氷河コアサンプル中の水銀濃度 (Appelquistら<sup>19)</sup>による)

Site	Time of deposition	Mercury (ng per kg)
C	1971	9/13*
C	1970	7/10
C	1969	11/12
C	1964	16/10
C	1960	12/12
C	1957	11/12
C	1938	12/10
C	1937	6/8
C	1936	2/3
C	1926	6/7
C	1913	14/15
D	1905	{4/8† 4/7†
D	1902	{8/8† 6/5†
C	1786	2/5
C	1785	3
C	1783	4/3
C	1782	5/2
C	1781	5/4
C	1780	4/5
C	1779	(12)/6
C	1778	(6)/5
C	1777	(7)/3
C	1776	5/4
C	1775	4/5
C	1774	13/8,8†/14†
C	1773	17/18
C	1772	11/11,7†/19†
D	1727	8/3/3

\*斜線の前後は2回分の分析値のそれぞれを示す。

†半年分の堆積についての測定値

‡直接真空アンブルでサンプリング

( )ばらつきが大きい測定値

以下では0.023ng/g 深度23mで0.45ng/gの値を得ているが、その差の由来については明らかでない。

表面における積雪のコアサンプルの細かい層の測定により、短い期間の変動に注目して、Landyら<sup>23)</sup>は南極半島台地の表層3mの雪中のCd, Pb, Zn, Naの分布を測定し(図7)、これら元素が、こうした短期間(約4年間)でも著しい変動を示し、これは気象条件の変動と関係するこ

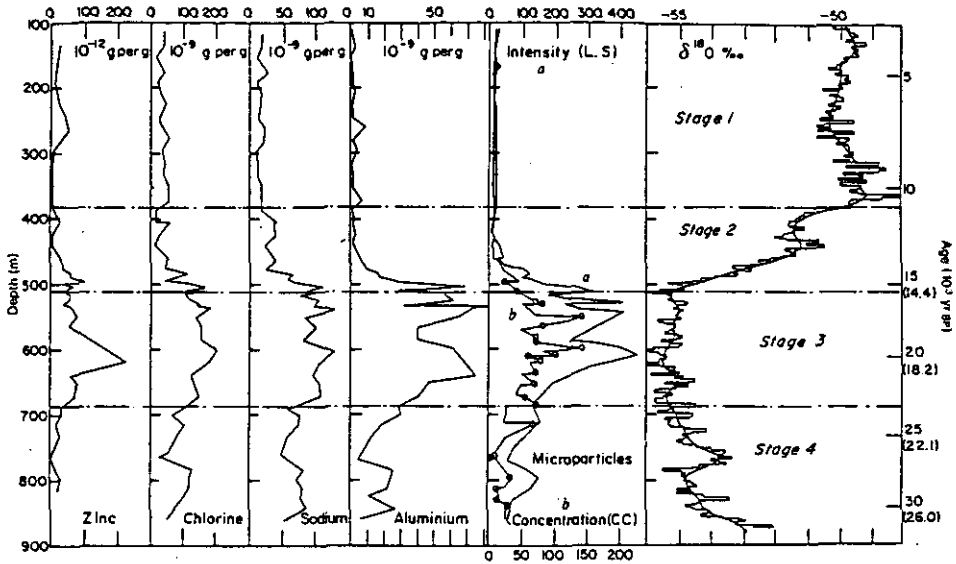


図6 南極 Dome C地点における氷床コア中の成分の鉛直分布(Petitら<sup>21)</sup>による)  
 (aは光散乱相対強度(Light Scattering Intensity)で示した微粒子濃度, bはコールターカウンター  
 (C.C.)で測定した雪1g中の半径0.4μm以上の微粒子数(単位10<sup>5</sup>).

とが大きいとした。

南極点で1928年から1977年までに積もった雪層について、Boutron<sup>4)</sup>は、Na, K, Mg, Fe, Al, Mn, Pb, Cd, Cu, Zn, Agについて、各年に対応する層の分析を行い、それぞれの元素の時系列的変動を明らかにした(図8, 9)。Pbについては1960年以降に若干の上昇がみられるが、他の元素については特別こうした傾向はみられなかった。Pbの上昇の原因についてはグローバルな大気汚染の結果か、それとも1957年以来のAmundsen Scott基地の影響による局地的な汚染かもしれないとしている。

彼はまた、Dome C地点において1880年以降の雪層のコアサンプルについて同様な測定を行っている<sup>9)</sup>。結論として、これらの試料中の元素濃度は100年前のものと同じオーダーであって近年のグローバルな汚染は検出されないとし、むしろ火山活動の影響による変動が著しいことを強調している。さらにBoutronら<sup>10)</sup>は、コアサンプル試料にみられる鉛の変動を対象として、コアサンプルのサンプリングにおけるコンタミネーションの可能性を詳しく検討し、測定結果にみられる経年変動を、大気汚染のためと安易に判断することの危険性を指摘している。

### 5 むすび

極地域の雪水中の元素について、地球規模の環境汚染の指標という観点からみた場合、グリーンランドでは多少の議論はあるが<sup>24)</sup>鉛による汚染については存在すると言ってよいであろう。し

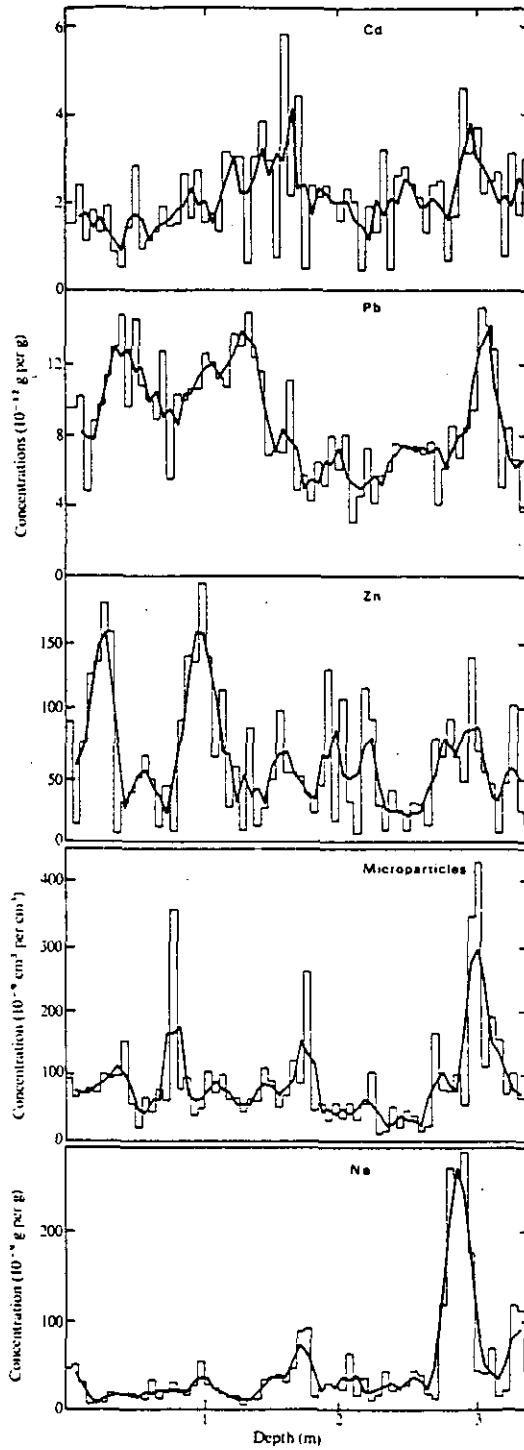


図7 南極半島台地の表層雪コア中の微量元素濃度分布(Landyら<sup>23)</sup>による)

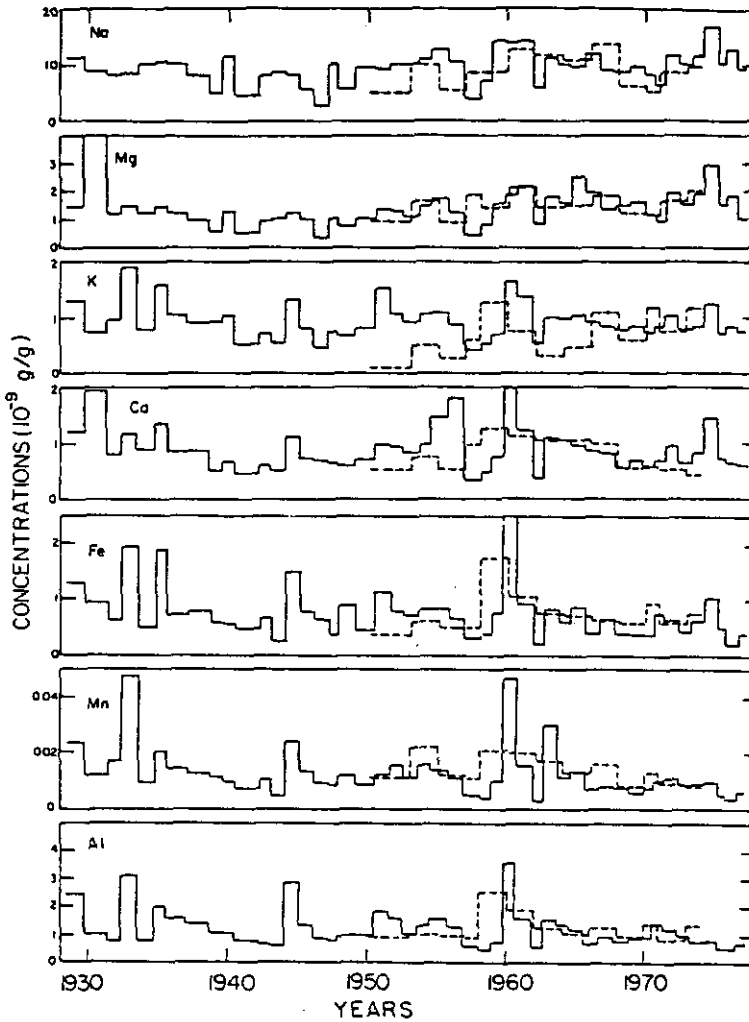


図8 南極点における雪のコアサンプルより得た成分濃度の変動 (Boutron<sup>4)</sup>による)  
点線は予備調査の際の測定値。

かし、南極大陸では現在のところ、大気汚染の影響が顕著に現れるには至っていないと言ってよいであろう。しかしながら場合によってはそうした可能性が考えられるデータも得られており、今後こうした極地域のモニタリングの重要性はますます増加している。

このような調査、研究に当たっては、元素濃度の正確な測定を行うことが基本になるが、次いで、測定した元素の起源の同定が最も重要なテーマの一つとなる。さらに、それが大気中から雪中に取り込まれ、落下するプロセス、中緯度帯から大気圏を通じての極地への物質輸送の機構、特に北半球から南半球への移動の実態とその機構の解明等々多くの課題が存在する。

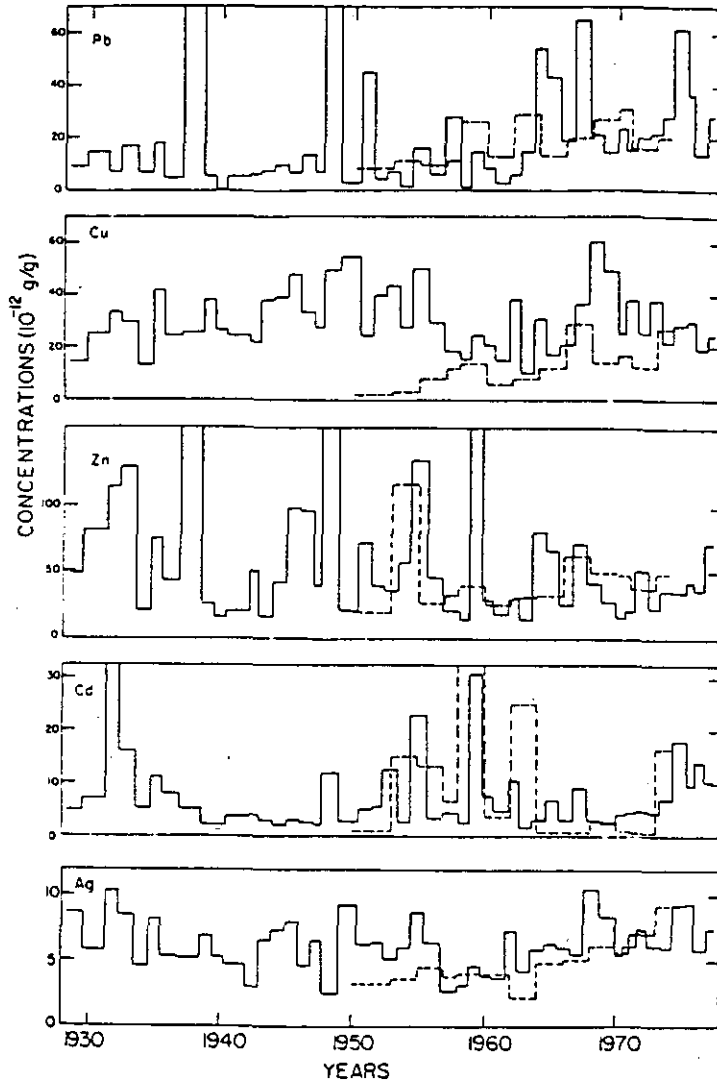


図9 南極点における雪のコアサンプルより得た微量元素濃度の変動 (Boutron<sup>4)</sup>による)点線は予備調査の際の測定値。

いずれについても極地域での気象データをはじめとする各種関連データが整備されねばならない。

コアサンプルにより過去の有用な情報が得られるが、これについてもさらに多くの地点での観測を行い、それぞれの対比をしてゆく必要がある。ここにおいて、火山活動の影響の評価と、それを用いた年代の決定も重要な課題となる。

極地域の調査研究に当たっては試料の採取分析に関しても各種の問題がある。

現地へのアクセスの困難さ、寒冷、強風といった気象条件下での作業の困難性、極めて低濃度

の物質濃度の測定を目的とした試料採取時及び分析操作におけるコンタミネーションの諸問題、さらに試料の濃縮、分離及び高感度分析法の応用といった分析にかかわる問題があげられる。

極地の積雪は強風による横方向の移動を受けるため新雪と積雪との区別が困難な場合が少なくないという。こうしたことはデータの解析に当たって問題となることが予想される。現場の経験をもたない研究者にとっては、可能な限り、いろいろな多くの情報を蓄積し有効に利用することがポイントになるであろう。

#### 引用文献

- 1) Nishikawa, M., Y. Ambe and S. Chubachi (1986) : Concentration of trace elements in snow in the area near Syowa station, Antarctica. *Memoirs of National Institute of Polar Research, Special Issue*, (in press).
- 2) Aristarain, A. J., R. J. Delmas and M. Brait (1982) : Snow chemistry on James Ross Island (Antarctic Peninsula). *Geophys. Res.*, **87**, No. C13, 11004-11012.
- 3) Boutron, C. and S. Martin (1980) : Sources of twelve trace metals in Antarctic snows determined by principal component analysis. *J. Geophys. Res.*, **85**, No. C10, 5631-5638.
- 4) Boutron, C. (1982) : Atmospheric trace metals in the snow layers deposited at the south pole from 1928 to 1977. *Atmos. Environ.*, **16**, 2451-2459.
- 5) Boutron, C. and C. Lorius (1979) : Trace metals in Antarctic snows since 1914. *Nature*, **277**, 551-554.
- 6) Boutron, C. (1979) : Alkali and alkaline earth enrichments in aerosols deposited in Antarctic snows. *Atmos. Environ.*, **13**, 919-924.
- 7) Boutron, C. (1979) : Trace element content of Greenland snows along an east-west transect. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1253-1258.
- 8) Boutron, C. (1980) : Respective influence of global pollution and volcanic eruptions on the past variations of the trace metals content of Antarctic snows since 1880s. *Geophys. Res.*, **85**, No. C12, 7426-7432.
- 9) Boutron, C. and R. Delmas (1980) : Historical record of global atmospheric pollution revealed in polar ice sheets. *AMBIO*, **9**, 210-215.
- 10) Boutron, C. and C. C. Patterson (1983) : The occurrence of lead in Antarctic recent snow, firn deposited over the last two centuries and prehistoric ice. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 1355-1368.
- 11) Boutron, C., M. Leclerc and M. Risler (1984) : Atmospheric trace elements in Antarctic prehistoric ice collected at a coastal ablation area. *Atmosph. Environ.*, **18**, 1947-1953.
- 12) Weiss, H., M. M. Herron and C. C. Langway, Jr. (1978) : Natural enrichment of elements in snow. *Nature*, **274**, 352-353.
- 13) Davidson, C. I., L. Chu, T. C. Grimm, M. A. Nasta and M. P. Qamoos (1981) : Wet and dry deposition of trace elements onto the Greenland ice sheet. *Atmos. Environ.*, **15**, 1429-1437.
- 14) Mart, L. (1983) : Seasonal variations of Cd, Pb, Cu and Ni levels in snow from the eastern Arctic Ocean. *Tellus*, **35B**, 131-141.
- 15) Rahn, K. A. and R. J. McCaffrey (1979) : Compositional differences between Arctic aerosol and snow. *Nature*, **280**, 479-480.

- 16) Murozumi, M., T. C. Chow and C. Patterson (1969) : Chemical concentrations of polluted lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **33**, 1247-1294.
- 17) Ng, A. and C. Patterson (1981) : Natural concentrations of lead in ancient Arctic and Antarctic ice. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 2109-2121.
- 18) Weiss, H., K. Bertine, M. Koide and E. D. Goldberg (1975) : The chemical composition of Greenland glacier. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**, 1-10.
- 19) Appelquist, H., K. O. Jensen and T. Sevel (1978) : Mercury in the Greenland ice sheet. *Nature*, **273**, 657-659.
- 20) Hammer, C. U. (1977) : Past volcanism revealed by Greenland ice sheet impurities. *Nature*, **270**, 482-486.
- 21) Petit, J., M. Briat and A. Royer (1981) : Ice age aerosol content from East Antarctic ice core samples and past wind strength. *Nature*, **293**, 391-394.
- 22) 室住正世・中村精次・湯浅光秋(1977) : 同位体希釈質量分析法による極地雪氷中の鉛の定量. *分析化学*, **26**, 626-629.
- 23) Landy, M. P. and D. A. Peel (1981) : Short-term fluctuations in heavy metal concentrations in Antarctic snow. *Nature*, **291**, 144-146.
- 24) Lewis, M. E., D. B. Avrith and J. T. Fitzsimons (1980) : Trace metals in remote Arctic snows : natural or anthropogenic ? *Nature*, **284**, 574-577.

## C. 大気中の物質変換

Transformation of Atmospheric Species



1

## 硫黄化合物の放出と大気中での酸化反応\*

### Emission and Atmospheric Oxidation Reaction of Sulfur Compounds\*

島山史郎<sup>1</sup>

Shirou HATAKEYAMA<sup>1</sup>

#### 要 旨

大気中の硫黄化合物、SO<sub>2</sub>の酸化反応、COS及びCS<sub>2</sub>の大気中の硫黄循環に与える寄与、有機硫黄化合物の酸化反応について総説した。

人工源からのSO<sub>2</sub>排出量は年々増加し、2000年には約100TgS/yに達するものと思われる。しかしSO<sub>2</sub>の寿命が約1日であるにもかかわらず、外洋において常に数十～数百pptのSO<sub>2</sub>が存在しているので、ジメチルスルフィド(DMS)、メタンチオール、ジメチルジスルフィドが海面等より発生することが指摘された。またDMSの発生量は海洋で40TgS/y、陸上で64TgS/yと推定される。

還元性硫黄化合物はOHと反応してSO<sub>2</sub>とメタンスルホン酸(MSA)を生成する。MSAはまたOHと反応してSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>となる。

成層圏に常時存在するH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>粒子はCOS、CS<sub>2</sub>の酸化によって生じるものと思われる。COS、CS<sub>2</sub>の寿命は各々1.1年、10日と推定されており、また対流圏内ではCOS濃度は約0.5ppbである。

#### Abstract

Emission and atmospheric oxidation reaction of sulfur compounds are reviewed. The review describes the emission of the sulfur compounds, the oxidation reaction of SO<sub>2</sub>, the contribution of COS and CS<sub>2</sub> in the atmospheric sulfur cycle, and the oxidation reaction of organic sulfur compounds. The anthropogenic SO<sub>2</sub> emission will be increased to about 100TgS/y in 2000. However, since the life of SO<sub>2</sub> is as short as one day, it is pointed out that the emission of dimethyl sulfide(DMS), methane-thiol, and dimethyl-disulfide from sea would explain the presence of sub-ppb of SO<sub>2</sub> over the ocean. The emission of DMS is estimated to be 40 and 64TgS/y on oceanic and terrestrial surfaces respectively. The reduced sulfur compounds are reacted with OH to produce SO<sub>2</sub> and methane sulfonic acid(MSA). MSA is further reacted with OH to yield SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. The presence of sulfuric acid aerosol in the stratosphere even in the absence of volcanic eruption suggests the emission of COS and CS<sub>2</sub>. The life times of

\*本文は、文献55)、56)を基にして加筆したものである。

1. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2

Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

COS and CS<sub>2</sub> are estimated to be 1.1 year and 10 days respectively. COS has a uniform concentration of about 0.5 ppb in the troposphere.

## 1 序

硫黄化合物は、NO<sub>x</sub>やオキシダントと並んで重要な大気汚染物質であり、SO<sub>2</sub>のような気体状物質としても、硫酸や硫酸塩のような粒子状物質としても人間の健康への悪影響、視程障害、農畜産物への損害を与える可能性がある。また近年では、SO<sub>2</sub>の長距離輸送の間に酸化反応で生成する硫酸の降水による沈着、いわゆる酸性雨がもたらす湖沼の酸性化による魚類の死滅や森林樹木の枯死等が大きな社会問題となっている。

硫黄化合物の場合には、人為発生源の他に火山や温泉等をはじめとして自然発生源の寄与も大きい。ため、有効な大気汚染対策を考えるうえでも両者の寄与を十分考慮して全地球の見地から、発生・変質・沈着の過程を検討しなければならない。本稿では主に発生と変質の過程について概観する。

## 2 硫黄化合物の大気圏への放出

硫黄化合物の放出源には人為的なものと、天然のものがある。前者は圧倒的にSO<sub>2</sub>が多く、その放出量が年々増加していることは周知のことである。図1にはMöller<sup>1)</sup>による見積もりが示してあるが、西暦2000年には100TgS/y (Tg=10<sup>6</sup>t=10<sup>12</sup>g, S=硫黄)に達するものと計算されている。表1には、Möller<sup>1)</sup>による1973~1975年におけるヨーロッパ及びアメリカ各国のSO<sub>2</sub>の放出量を掲げた。これらのうちの90%以上が石炭や石油等の化石燃料の燃焼によるものであり、わずかに硫化鉱の処理過程がこれに加わる。

一方、自然界からの硫黄化合物はこれまであまり注意が払われていなかった。しかし、種々の方面における研究から、全地球的な硫黄の物質収支を考える上で自然界からの硫黄化合物が無視し得ない位存在することが明らかとなってきた。

第一は全地球的な硫黄の物質収支の計算そのものからの指摘である。このような計算は1960年代から始められているが、その初期には非常に大きな値が報告されている。例えば、Eriksson<sup>2)</sup>は地圏、水圏、気圏間の硫黄化合物の移動量を計算し、280TgS/yの硫黄が生物活動によって還元状態の化合物として大気中に放出されていると見積もった。この値は同時に計算された人為起源のSO<sub>2</sub>~40TgS/yの7倍にも達する値である。その後表2に示したようにいくつかの計算が報告され、自然界からの硫黄化合物の放出量の見積もりも下方修正されてはいるが、いずれにしてもトータルでは人為的に放出されている硫黄化合物60~70TgS/yに匹敵ないしはこれにまさる量の硫黄化合物が自然界から放出されていると考えられている。

また表3<sup>3)</sup>に示したように、北半球では人為的な放出が多いが、南半球では圧倒的に自然発生源の寄与が大きい。これらの天然起源の硫黄化合物は主にジメチルスルフィド(CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>、

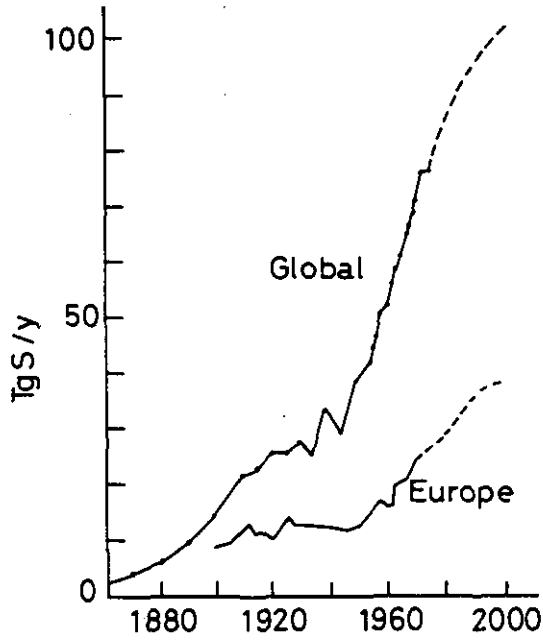


図1 SO<sub>2</sub>の放出量の経年変化

表1 欧州, 北米諸国における1973~75年のSO<sub>2</sub>放出量 (TgS/y)

		Literature*
Europe†	25-30	1-6
socialistic countries†	16-17	3-5
capitalist countries	11-13	3-6
U.S.S.R.†	12-13	3-5
U.S.A.	13-16	4, 5
Canada	3	5
U.K.	2.8	4, 6
GDR	2.0-2.2	4, 5, 7
GFR	1.8-2.2	5, 6, 8, 9
France	1.6	4-6
Italy	1.6	4, 5
Poland	1.5	3, 5
C.S.S.R.	1.5	3, 5

\* 1, Semb (1978); 2, Meszaros and Varhelyi (1977); 3, ECE-Report (1975); 4, Brodskij (1977); 5, Barnes (1978); 6, OECD (1977); 7, Möller (1982); 8, VDI-Bericht (1972) and 9, Uber... (1978)

† 76 % of total SO<sub>2</sub> emission of the U.S.S.R. lies in the European part (Danilova et al., 1977).

表 2 大気中への硫黄化合物の放出量の見積もり(TgS/y)

	Vol- canoes	Sea- spray	Man- made	Biogenic Emissions		
				Sub- total	From sea	From land
Junge (1963)		45	40	230	160	70
Eriksson (1963)		45	40	280	170	110
Robinson and Robbins (1972)		44	70	98	30	68
Kellog <i>et al</i> (1972)	1	44	50	89	18	71
Friend (1973)	2	44	65	106	48	58
Bolin and Charlson (1976)	3	44	65	31	28	3
Hallberg (1976)	3	44	65	37	34	3
Granat (1976)	3	44	65	32	27	5
Garland (1977)		44	70	152	46	106
Davey (1978)	10	44	60	86	26	60
Cullis and Hirschler (1980)	5	44	104	98	50	48

H1

表 3 北半球と南半球における硫黄化合物放出量の比較(TgS/y)<sup>3)</sup>

Sources	1976	1976	1976
	Nothern Hemisphere	Southern Hemisphere	Total
Natural	3		
Volcanoes	19	2	5
Sea-spray	32	25	44
Biogenic (land)	22	16	48
Biogenic (sea)		28	50
Subtotal	76	71	147
Man-made	98	6	104
Total	174	77	251
Man-made			
% of Total	56	8	41

DMS)等の還元状態の有機硫黄化合物であると考えられている。

第二はバックグラウンドSO<sub>2</sub>とサルフェート・エンリッチメントの問題からの指摘である。太平洋や大西洋といった大洋の中心付近のように陸地から遠く離れた地域では陸地からのSO<sub>2</sub>は届かない(SO<sub>2</sub>の大気中の寿命は1日以下である)はずであり、また海水はpH約8の塩基性なのでSO<sub>2</sub>が直接海面から放出されることも考えられない。それにもかかわらず、このような外洋においても常に数十～数百pptのSO<sub>2</sub>が存在していることが報告されている<sup>4,5)</sup>。したがって、海面から放出された還元状態の硫黄化合物が海上の大気中で酸化されてSO<sub>2</sub>を生成していると考えざるを得ない。

また、海上の粒子には $\text{SO}_4^{2-}$ イオンが含まれている。海水の $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ の比(重量比)は0.25であることが知られているので、粒子における $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 比が0.25であればその粒子は海水の飛沫であると推測される。Bonsangら<sup>9)</sup>は南大西洋上において、陸地から風によって運ばれる粒子の影響のない所で粒子を捕集し、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 比を測定した。その結果は図2に示すように、粒径 $1.2\mu\text{m}$ 以上の大きな粒子では $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 比はほぼ0.25なのに対し、それ以下の小さな粒子においては比が非常に大きくなることがわかった。この原因としてBonsangらは洋上の $\text{SO}_2$ が酸化されて生成した硫酸ないし硫酸塩の存在をあげ、 $\text{SO}_2$ の前駆物質として海洋から放出される還元状態の硫黄化合物があると推定した。

第三は自然界からの硫黄化合物放出の直接測定である。このような測定は陸上と海上の両方から進められている。海から大気中に放出される有機硫黄化合物(主にDMS)は約40TgS/y(36~56, 38.5TgS/y)<sup>7,8)</sup>と見積もられている。またこのようなDMSの発生源は海中の藻類であると考えられている<sup>9)</sup>。陸地からの発生量も図3に示したような装置を用いて測定され、全陸地からの放出量として~64TgS/y<sup>10)</sup>が見積もられている。

図4に、最近、Möller<sup>11)</sup>によって計算された、生物起源の硫黄化合物の大気中における分布

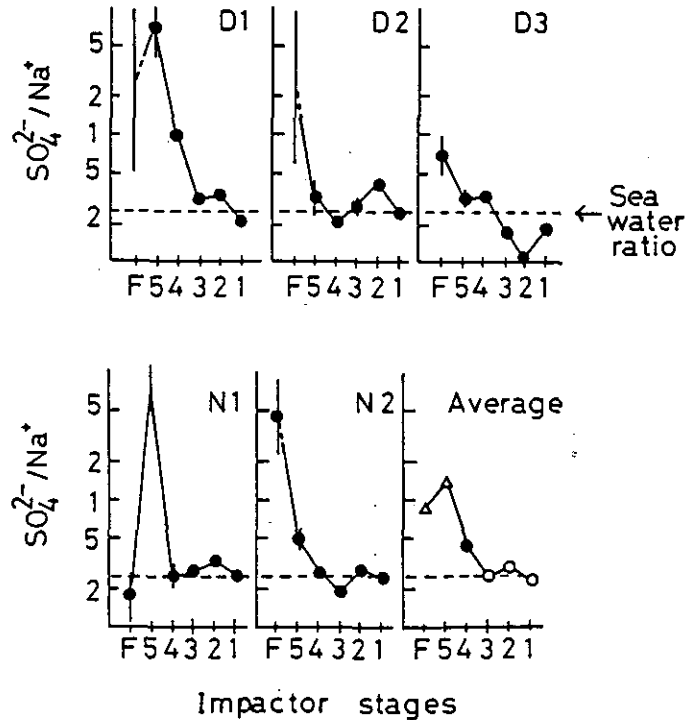


図2 分級捕集したエアロゾルの $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 比  
 フィルター径は、F、 $<0.6\mu\text{m}$ ; stage5,  $0.6\text{--}1.2\mu\text{m}$ ; stage4,  $1.2\text{--}2.5\mu\text{m}$ ; stage3,  $2.5\text{--}4.2\mu\text{m}$ ;  
 stage2,  $4.2\text{--}9.8\mu\text{m}$ ; stage1,  $>9.8\mu\text{m}$ . D: 昼間, N: 夜間, Average: 全体の平均

を示す。

このように、直接・間接の証拠から生物活動によって放出される還元状態の硫黄化合物が全球的に見た硫黄化合物の循環の中で果たしている役割が無視できないほど重要なものであることが明らかとなった。

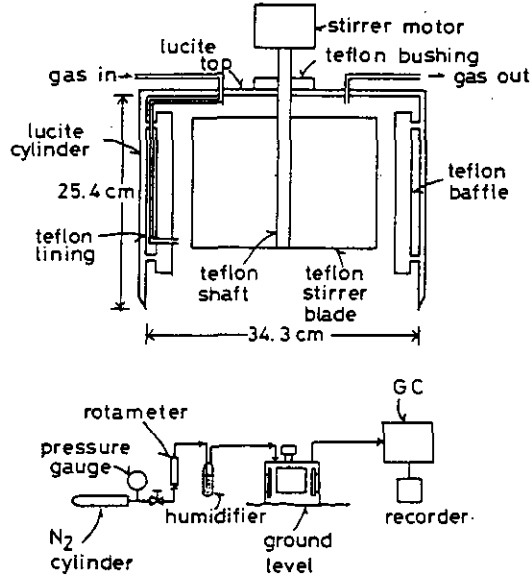


図3 地表からの硫黄化合物の捕集に用いられた装置とその設置

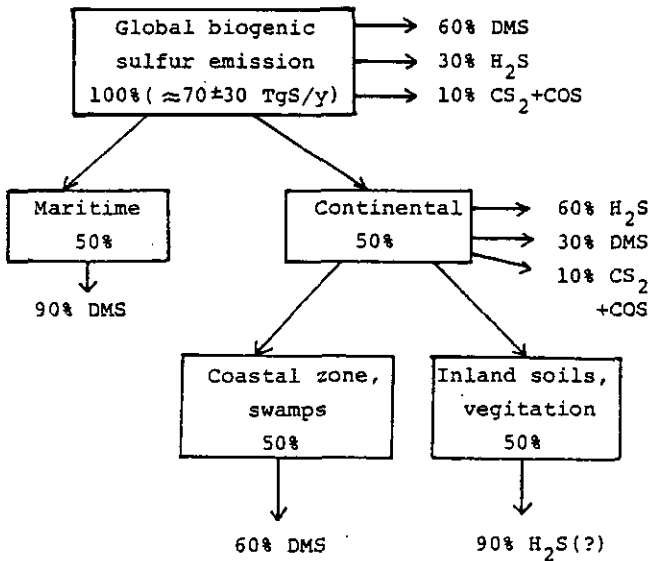


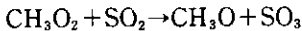
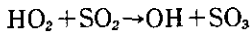
図4 生物起源の硫黄化合物の分布

### 3 大気中における硫黄化合物の酸化過程

#### 3.1 SO<sub>2</sub>の酸化反応

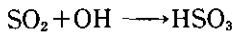
SO<sub>2</sub>の大気中における酸化反応では種々の酸化性ラジカル種による均一気相反応と、雲霧等の水滴中での反応の両者が共に重要である。

均一気相系では従来OH, HO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>ラジカルによる反応が重要であると考えられてきた。しかし最近の研究によれば、

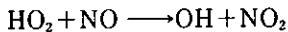
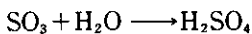


の反応速度数はそれぞれ、 $< 1 \times 10^{-18}$ ,  $< 5 \times 10^{-17} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$  ( $1 \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1} \approx 1.5 \times 10^{15} \text{ppm min}^{-1} \text{at } 300\text{k}$ )<sup>12,13</sup>)と従来報告されていた値よりも2けたも小さいものであることがわかり、大気中におけるSO<sub>2</sub>の均一気相酸化反応過程としてはこれらの反応はほとんど寄与しないことがわかった。したがってSO<sub>2</sub>の場合にも炭化水素類と同様、大気中の均一反応としてはOHラジカルとの反応が主要なものと考えられる。

OHとSO<sub>2</sub>の反応の第一段階は付加であり、最近、橋本ら<sup>14</sup>)によって

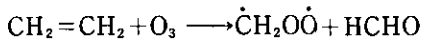


の反応で生成するHSO<sub>3</sub>が低温マトリックス法により、IRスペクトルによって確認された。この反応に続いて硫酸に至る経路についてはこれまで不明な点が多かったが、最近、StockwellとCalvert<sup>15</sup>)によって、NO<sub>x</sub>存在下では



のOH連鎖で進行する反応機構が提唱され、Margitan<sup>16</sup>)によってOHの再生が直接検出されてほぼ全体像が明らかとなった。

SO<sub>2</sub>の気相均一反応に関与する酸化剤としてCriegee中間体の存在があげられる。これはオゾン-オレフィン反応において生成する中間体であって、例えばエチレンでは



の反応で $\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2\text{O}\overset{\cdot}{\text{O}}$ として生成する。

泉ら<sup>17</sup>)は、プロピレン-NO<sub>x</sub>-SO<sub>2</sub>系光照射実験をスモッグチャンバーを用いて行い、SO<sub>2</sub>の減少を詳細に検討した。その結果、O<sub>3</sub>の生成後にSO<sub>2</sub>の消費が加速されることを見いだした。SO<sub>2</sub>+OHの反応の速度定数を用いてSO<sub>2</sub>の消費量に対するOHの寄与を見積もると、乾燥系では

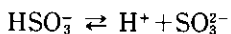
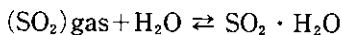
10%以下と非常に小さいことがわかった。この結果から彼らは、この反応系ではオゾン-プロピレンの反応で生成する中間体による酸化の寄与が大きいと指摘している。

筆者ら<sup>18)</sup>は種々のオレフィンとオゾンとの反応系にSO<sub>2</sub>を添加してSO<sub>2</sub>の酸化による硫酸の収率を調べた。その結果を表4に示した。エチレンでは生成したCriegee中間体の4割がSO<sub>2</sub>を酸化し得るが、大きいオレフィンにおける値は小さくなり、置換基(及び反応熱)や立体構造によってCriegee中間体の酸化能力が異なることがわかる。

Criegee中間体は水とも反応し得る<sup>19)</sup>ため、そのSO<sub>2</sub>酸化能は湿度に左右されるが、CalvertとStockwell<sup>20)</sup>は大気中における酸性物質の生成に関するモデル計算を行い、高度に汚染された大気中では湿度が低い場合Criegee中間体によるSO<sub>2</sub>の酸化は重要な寄与を持つことを示した。

フィールド測定とモデルの比較の面からも、気相反応で重要なOHと液相反応で重要なH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の濃度の低下する冬季においてもSO<sub>2</sub>の酸化速度が低下しないことから、O<sub>3</sub>及びO<sub>3</sub>の関連する反応の重要性が示唆されているが<sup>21)</sup>、Criegee中間体の反応もその一つであろう。

一方、液滴中における不均一反応の重要性も無視できない。水滴中においてSO<sub>2</sub>は



の平衡で存在する。ここでSO<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>Oは分子状で物理的に溶解しているSO<sub>2</sub>である。水溶液中でのこれらの化学種の存在比は溶液のpHによって異なるが、通常の大気中水滴のpH範囲3～6ではHSO<sub>3</sub><sup>-</sup>が主である。

水滴中でSO<sub>2</sub>をSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>に酸化する反応としては

- ① O<sub>2</sub>による酸化(無触媒)
- ② O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>による酸化(無触媒)
- ③ 金属イオン触媒のある場合のO<sub>2</sub>による酸化

の過程が存在するが、①の無触媒系のO<sub>2</sub>による酸化は一般にはほとんど無視できる。

O<sub>3</sub>やH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>によるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>生成の見かけの速度式は、

$$\frac{d(\text{SO}_4^{2-})}{dt} = k_{\text{ox}}[\text{OX}][\text{S(IV)}]$$

のように表される。ここで

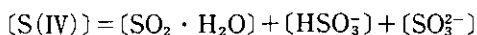
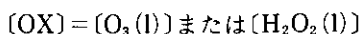




表4 種々のオレフィン+O<sub>3</sub>反応系におけるSO<sub>2</sub>の酸化収率<sup>(18)</sup>

Reactant	[O <sub>3</sub> ], motrr	No. of runs	$\Delta\text{H}_2\text{SO}_4/\Delta\text{O}_3$ (av.)	Av. yield of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *
ethylene	223	2	0.354	0.390 ± 0.053
	167	2	0.388	
	112	1	0.407	
	56	2	0.418	
ethylene-d <sub>4</sub>	224	2	0.355	0.393 ± 0.063
	168	2	0.404	
	112	1	0.404	
	55	2	0.414	
propene	227	2	0.242	0.254 ± 0.023
	171	2	0.248	
	114	1	0.268	
	57	2	0.260	
<i>trans</i> -2-butene	213	2	0.196	0.185 ± 0.028
	166	2	0.168	
	111	2	0.184	
	55	2	0.192	
isobutene	220	2	0.169	0.174 ± 0.032
	167	2	0.155	
	112	2	0.184	
	55	2	0.188	
cyclopentene	228	3	0.048	0.052 ± 0.013
	170	2	0.051	
	114	2	0.052	
	57	2	0.058	
cyclohexene	226	3	0.026	0.032 ± 0.024
	168	1	0.020	
	112	2	0.026	
	56	2	0.052	
cycloheptene	223	2	0.024	0.029 ± 0.015
	169	2	0.022	
	112	2	0.028	
	56	2	0.041	
1-methylcyclohexene	221	2	0.065	0.104 ± 0.065
	167	2	0.090	
	112	2	0.108	
	57	2	0.152	
$\alpha$ -pinene	224	2	0.101	0.125 ± 0.040
	167	2	0.108	
	114	3	0.126	
	57	3	0.151	
methylene- cyclohexane	222	2	0.212	0.216 ± 0.026
	167	2	0.220	
	112	2	0.232	
	56	2	0.198	
$\beta$ -pinene	224	2	0.248	0.249 ± 0.024
	168	2	0.236	
	112	2	0.256	
	56	2	0.255	
styrene	144	1	0.261	0.258 ± 0.012
	112	2	0.262	
	55	1	0.248	
vinyl chloride	224	2	0.213	0.229 ± 0.026
	167	2	0.244	
	111	1	0.233	
	55	1	0.225	

\*Errors are 2 $\sigma$ .

同様に金属イオン(Fe(III)とMn(II)が重要<sup>22)</sup>)の存在する系(例えばFe(III))での速度式は、

$$\frac{-d(S(IV))}{dt} = k_{Fe(III)}[Fe(III)](S(IV))$$

と表される。したがってこれら酸化反応の詳しい機構については立ち入らずに、SO<sub>2</sub>の見かけの酸化速度を、上式における見かけの速度定数k<sub>OX</sub>、k<sub>Fe(III)</sub>及びSO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の溶解量から求めることができる。S(IV)の濃度、k<sub>OX</sub>、k<sub>Fe(III)</sub>等は水溶液のpHや温度に依存するが、一定条件下における雲の中でのS(IV)の酸化速度を各酸化剤について見積もった例を図5に示した<sup>22)</sup>。pH 5以下ではH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の寄与が最も大きい。5以上になるとO<sub>3</sub>による酸化の寄与が大きくなることわかる。

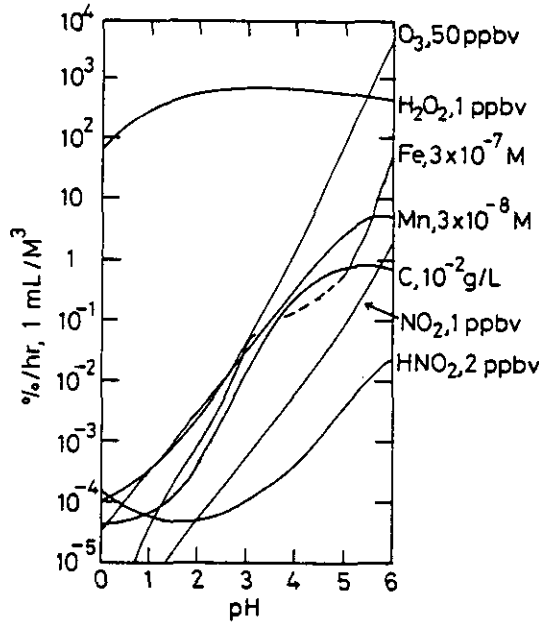


図5 5ppbvのSO<sub>2</sub>と1ml/m<sup>3</sup>の水を含む雲中でのトータルS(IV)の酸化速度  
右欄に書いた反応物ないし触媒がそれぞれ存在するときの値。25℃。

大気中におけるSO<sub>2</sub>の酸化に対して均一気相系の反応と、液相系の反応とどちらの寄与が大きいかについては議論の別れるところであるが、最近の<sup>34</sup>Sの同位体の濃度に関する野外観測の結果は、少なくとも年間を通しての積分値としてはエアロゾル・サルフェートは主に気相反応によって生成していると報告されている<sup>23)</sup>。

### 3.2 COS, CS<sub>2</sub>の寄与

含硫黄化合物としてCS<sub>2</sub>やCOSは早くから注目されていた。これは特に成層圏のサルフェート・エアロゾル層に関連する問題が契機となっている。成層圏エアロゾルについては総説的文獻<sup>24-27)</sup>をあげるにとどめるが、火山活動が不活発な時期にも存在するサルフェートの前駆物質としてCrutzen<sup>28)</sup>によってCOSの寄与が指摘されてから注目を浴びるようになった。CrutzenはCOSの低反応性から、この化合物は対流圏では安定で、もっぱら成層圏で反応・分解するものと考えた。しかしKurylo<sup>29)</sup>が1978年にせん光分解—共鳴蛍光法を用いてOH+COS, OH+CS<sub>2</sub>の反応速度定数をそれぞれ $(5.66 \pm 1.21) \times 10^{-14}$ ,  $(1.85 \pm 0.34) \times 10^{-13} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ と求め報告すると、これを用いたモデル計算から、COSやCS<sub>2</sub>が対流圏のバックグラウンドSO<sub>2</sub>の重要な原因物質になっているという指摘がなされた<sup>30,31)</sup>。

しかし近年、COSやCS<sub>2</sub>とOHラジカルとの反応速度定数に関する研究が再度行われ、上記の指摘に疑問が投げかけられた。

Turcoら<sup>32)</sup>はOHラジカルの大気中濃度を見積もる指標としてCOS, CS<sub>2</sub>, サルフェートを用い、(1)OHラジカル濃度、(2)拡散係数の高度プロフィール、(3)COS, CS<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>とOHとの反応速度定数、(4)CS<sub>2</sub>の大気中の濃度の四つをパラメーターとして変化させ、SO<sub>2</sub>濃度、COS濃度、サルフェート濃度を求めて実測値と比較した。その結果から彼らは、成層圏のOH濃度をこれまでの光化学モデルから得られていた値より低く見積もるべきであると主張するとともに、COS, CS<sub>2</sub>とOHとの反応速度定数もKuryloの値よりずっと小さいと見積もっている。

実際、最近Ravishankaraら<sup>33)</sup>がレーザー—光分解—共鳴蛍光法で、LeuとSmith<sup>34)</sup>が放電流通—共鳴蛍光法で、それぞれ求めたCOSとOHの反応速度定数は $(8.8 \pm 1.0) \times 10^{-15}$ ,  $(0.6 \pm 0.4) \times 10^{-15} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ と以前の値より一けた以上小さく、COS+OHの反応がCOSの対流圏での重要なシンクであり、バックグラウンドSO<sub>2</sub>の重要なソースであるという仮説を否定する。

Torresら<sup>35)</sup>が、大気中の濃度のゆらぎ、滞留時間、濃度分布の標準偏差の間の経験的な関係式から計算したCOSの対流圏における寿命は1.1年である。これに対してJohnson<sup>36)</sup>がCOSのシンクとして、①成層圏への拡散、②OHとの反応、③海水への溶解(全体としてCOS+H<sub>2</sub>O→CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>SまたはCOS+2OH<sup>-</sup>→CSO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>Oの反応が溶液中で起こる)の三つを考慮して計算した対流圏におけるCOSの寿命は、②にLeuの値を使うと約7年、Ravishankaraの値を使っても約4年で、Torresらの値の約4~7倍も大きく、重要なシンクがCOSについてはまだよくわかっていないことになる。光分解反応も、対流圏においてはほとんど無視できるものであることが最近確認されている<sup>37)</sup>。

一方、CS<sub>2</sub>とOHとの反応速度定数も、Wineら<sup>38)</sup>、Rowlandら<sup>39)</sup>、LeuとSmith<sup>40)</sup>によって再測定され、それぞれ、 $1.5 \times 10^{-15}$ ,  $< 3 \times 10^{-15}$ ,  $< 7 \times 10^{-15} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ と報告された。したがってCS<sub>2</sub>についてもOHラジカルとの反応は重要なシンクとはなり得ない。

しかし、COSが対流圏でほぼ一様な濃度分布を示す( $\sim 500 \text{pptv}$ <sup>35,41,42)</sup>)のに対し、CS<sub>2</sub>濃度には



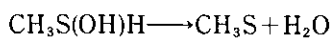
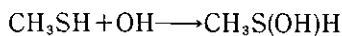
表5 室温付近における有機硫黄化合物とOHとの反応速度定数

Reactant	Temp.(K)	cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Method	Reference
CH <sub>3</sub> SH	299.8	3.39 × 10 <sup>-11</sup>	FP-RF	a
	297 ± 2	(9.04 ± 0.85) × 10 <sup>-11</sup>	CK	b
	298	(3.34 ± 0.41) × 10 <sup>-11</sup>	FP-RF	c
	296	(2.56 ± 0.44) × 10 <sup>-11</sup>	DF-RF	d
	293	(2.1 ± 0.2) × 10 <sup>-11</sup>	DF-EPR	e
	298	3.24 × 10 <sup>-11</sup>	FP-RF	f
CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub>	299.2	(9.8 ± 1.2) × 10 <sup>-12</sup>	FP-RF	g
	296	(8.28 ± 0.87) × 10 <sup>-12</sup>	FP-RF	h
	297 ± 2	(9.1 ± 1.4) × 10 <sup>-12</sup>	CK	b
	298	(4.26 ± 0.56) × 10 <sup>-12</sup>	FP-RF	c
	373	(9.2 ± 0.6) × 10 <sup>-12</sup>	DF-EPR	e
	296 ± 2	(1.0 ± 0.1) × 10 <sup>-11</sup>	CK	i
CH <sub>3</sub> SSCH <sub>3</sub>	297 ± 2	(2.23 ± 0.80) × 10 <sup>-10</sup>	CK	b
	298	(1.98 ± 0.18) × 10 <sup>-10</sup>	FP-RF	c
Thiophene	295 ± 1	(4.77 ± 0.63) × 10 <sup>-11</sup>	DF-RF	j
	293	(5 ± 0.4) × 10 <sup>-11</sup>	DF-EPR	k,e
	298 ± 2	(9.58 ± 0.38) × 10 <sup>-11</sup>	CK	l
	298	(9.52 ± 1.43) × 10 <sup>-11</sup>	FP-RF	m

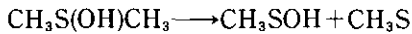
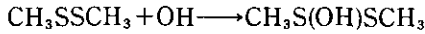
FP=Flash Photolysis, RF=Resonance Fluorescence, CK=Competitive Kinetics, EPR=Electron Paramagnetic Resonance, DF=Discharge Flow

- a) R.Atkinson, R.A.Perry and J.N.Pitts, Jr., J. Chem. Phys., 66, 1578-1581 (1977).
- b) R.A.Cox and D.Sheppard, Nature, 284, 330-331 (1980).
- c) P.H.Wine, N.M.Kreutter, C.A.Gump and A.R.Ravishankara, J. Phys. Chem., 85, 2660-2665 (1981).
- d) J.H.Lee and I.N.Tang, J. Chem. Phys., 78, 6646- 6649 (1983).
- e) H.MacLeod, J.L.Jouldain, G.Poulet and G.Le Bras, Atmos. Environ., 18, 2621-2626 (1984).
- f) P.H.Wine, R.J.Thompson and D.H.Semmens, Int. J. Chem. Kinet., 16, 1623-1636 (1984).
- g) R.Atkinson, R.A.Perry and J.N.Pitts, Jr., Chem. Phys. Lett., 54, 14-18 (1978).
- h) M.J.Kurylo, Chem. Phys. Lett., 58, 233-237 (1978).
- i) R.Atkinson, J.N.Pitts, Jr. and S.M.Aschmann, J. Phys. Chem., 88, 1584-1587 (1984).
- j) J.H.Lee and I.N.Tang, J. Chem. Phys., 77, 4459-4463 (1982).
- k) H. MacLeod, J.L.Jouldain and G.Le Bras, Chem. Phys. Lett., 98, 381-385 (1983).
- l) R.Atkinson, S.M.Aschmann and W.P.L.Carter, Int. J. Chem. Kinet., 15, 51-61 (1983).
- m) P.H.Wine and R.J.Thompson, Int. J. Chem. Kinet., 16, 867-878 (1984).

反応機構は、CH<sub>3</sub>SHに対しては付加とその後の分解、



DMDSに対しても付加とその後の分解であると報告した。



メタンチオールに対する反応機構には、最近Wineら<sup>49)</sup>によってより直接的な実験手法によるデータが報告され、筆者らの機構が裏づけられた。

DMSに対しては、H—引き抜き、Sへの付加の両方が起こっていることも考えられる。詳細については国立公害研究所研究報告第59号<sup>50)</sup>も参照されたい。

Nikiら<sup>51)</sup>も筆者らと同じ手法を用いてOHとDMSの反応を検討し、SO<sub>2</sub>の収率として筆者らの結果とよく一致する22%を報告した。反応機構としては、H—引き抜きが主であると結論しており、この点に関しては、今後、更に検討が必要である。

最近筆者ら<sup>52)</sup>はスモッグチャンバーを用いたppm濃度領域でDMSの光酸化反応を研究し、SO<sub>2</sub>の収率として29±7%を得た。この実験系ではDMS(～1.3ppm)—NO(～0.7ppm)—空気の系に光照射を行ったが、反応初期のOHラジカルによる連鎖反応が起こっている段階ではSO<sub>2</sub>の収率は21±5%と低く、亜硝酸エステルを用いた筆者らの前の結果<sup>47)</sup>とよく一致しているが、DMSがほぼ消費されてしまった後もSO<sub>2</sub>の増加が見られ、最終収率も前記のように多少高くなる。何か準安定な中間体の一部生成し、これが徐々に分解してSO<sub>2</sub>を生成する経路があるものと考えられる。

さて、上に述べたように有機硫黄化合物の光酸化反応の主生成物はアルカンスルホン酸(RSO<sub>3</sub>H)である。したがって大気中のエアロゾルにはアルカンスルホン酸が含まれているはずである。

PanterとPenzhornは<sup>53)</sup>捕集した大気中のエアロゾルをジアゾメタンで処理した後FPDのガスクロマトグラフで分析してMSAの存在を確認し、これが大気中の有機硫黄化合物の酸化生成物であろうと推定した。

最近、Saltzmanら<sup>54)</sup>は海洋上の大気中のエアロゾルをイオン・クロマトグラフで分析し、MSAの存在を確認した。MSAは非海塩性SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と同様サブミクロン領域において濃度が高く、大気中の有機硫黄化合物の酸化反応によって生成した二次粒子であることを強く示唆している。彼らの測定によればMSAの濃度は0.009～0.075μg/m<sup>3</sup>であり、外洋においては平均して非海塩性SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の6.7%また雨水中には0.001～0.034mg/l含まれる。彼らはまたMSAが溶液中でOHによる反応を受けてSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>となる経路があることを見いだした。大気中の硫黄化合物の循環を把握するには、今後、更にMSAの除去過程、特に沈着や大気中での化学反応に関する研究が必要であり、DMSやMSAの発生・変質・沈着をも取り入れたモデル計算が行われることが望まれる。

#### 4 まとめ

人工源からのSO<sub>2</sub>排出量は年々増加し、2000年には約100TgS/yに達するものと思われる。し

かしSO<sub>2</sub>の寿命が約1日であるにもかかわらず、外洋において常に数十～数百pptのSO<sub>2</sub>が存在しているため、ジメチルスルフィド(DMS)、メタンチオール、ジメチルスルフィドが海面等より発生することが指摘された。またDMSの発生量は海洋で40TgS/y、陸上で64TgS/yと推定される。

以上の還元態硫黄化合物はOHと反応してSO<sub>2</sub>とメタンスルホン酸(MSA)を生成する。MSAは海洋上大気中で検出された。MSAは水溶性エアロゾル中でOHと反応してSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>となる経路があることが見いだされている。

また火山噴火がなくても成層圏に常時硫酸エアロゾルが存在することから、CrutzenはCOS、CS<sub>2</sub>の重要性を指摘した。COS、CS<sub>2</sub>の寿命は各々1.1年、10日と推定されており、また対流圏内ではCOSは約0.5ppbで一様、CS<sub>2</sub>は上空程濃度が低下しているが、それらの発生源やOH等との反応を含めたシンク過程が十分に解明されていない。

#### 引用文献

- 1) Möller, D. (1984) : Estimation of the global man-made sulfur emission. *Atmos. Environ.*, **18**, 19-27.
- 2) Eriksson, E. (1963) : The yearly circulation of sulfur in nature. *J. Geophys. Res.*, **68**, 4001-4008.
- 3) Cullis, C.F. and M.M. Hirschler (1980) : Atmospheric sulfur: natural and man-made sources. *Atmos. Environ.*, **14**, 1263-1278.
- 4) Maroulis, P.J., A.L. Torres, A.B. Goldberg and A.R. Bandy (1980) : Atmospheric SO<sub>2</sub> measurements on project GAMETAG. *J. Geophys. Res.*, **85**, 7345-7349.
- 5) Georgii, H.-W. (1982) : The atmospheric sulfur-budget. *In: Chemistry of the Unpolluted and Polluted Troposphere*. Georgii, H.-W. and W. Jaeschke(eds.), Reidel, Dordrecht, 295-324.
- 6) Bonsang, B., B.C. Nguyen, A. Gaudry and G. Lambert (1980) : Sulfate enrichment in marine aerosols owing to biogenic gaseous sulfur compounds. *J. Geophys. Res.*, **85**, 7410-7416.
- 7) Barnard, W.R., M.O. Andreae, W.E. Watkins, H. Bingemer and H.-W. Georgii (1980) : The flux of dimethyl sulfide from the oceans to the atmosphere. *J. Geophys. Res.*, **87**, 8787-8793.
- 8) Andreae, M.O. and H. Raemdonck (1983) : Dimethyl sulfide in the surface ocean and the marine atmosphere : A global view. *Science*, **221**, 744-747.
- 9) Andreae, M.O., W.R. Barnard and J.M. Ammons (1983) : The biological production of dimethyl sulfide in the ocean and its role in the global atmospheric sulfur budget. *Ecol. Bull.*, (Stockholm), **35**, 167-177.
- 10) Adams, D.F., S.O. Farwell, M.R. Pack and W.L. Barnesberger (1979) : Preliminary measurements of biogenic sulfur-containing gas emissions from soils. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **29**, 380-383.
- 11) Möller, D. (1984) : On the global natural sulphur emission. *Atmos. Environ.*, **18**, 29-39.
- 12) Graham, R.A., A.M. Winer, R. Atkinson and J.N. Pitts, Jr. (1979) : Rate constants for the reaction of HO<sub>2</sub> with HO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>O, trans-2-butene, and 2,3-dimethyl-2-butene at 300K. *J. Phys. Chem.*, **83**, 1563-1567.
- 13) Sander, S.P. and R.T. Watson (1981) : A kinetic study of the reaction of SO<sub>2</sub> with CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. *Cham. Phys. Lett.*, **77**, 473-475.
- 14) Hashimoto, S., G. Inoue and H. Akimoto (1984) : Infrared spectroscopic detection of the HOSO<sub>2</sub>

- radical in argon matrix at 11K. Chem. Phys. Lett., **107**, 198-202.
- 15) Stockwell, W.R. and J.G. Calvert (1983) : The mechanism of the HO-SO<sub>2</sub> reaction. Atmos. Environ., **17**, 2231-2235.
  - 16) Margitan, J.J. (1984) : Mechanism of the atmospheric oxidation of sulfur dioxide. Catalysis by hydroxyl radicals. J. Phys. Chem., **88**, 3314-3318.
  - 17) 泉 克幸・水落元之・村野健太郎・福山 力(1984) : エアロゾルチャンバーによる二酸化硫黄の酸化過程に関する研究. 国立公害研究所研究報告, 第60号, 7-105.
  - 18) Hatakeyama, S., H. Kobayashi and H. Akimoto (1984) : Gas-phase oxidation of SO<sub>2</sub> in the ozone-olefin reactions. J. Phys. Chem., **88**, 4736-4739.
  - 19) Hatakeyama, S., H. Bandow, M. Okuda and H. Akimoto (1981) : Reactions of CH<sub>2</sub>OO and CH<sub>2</sub>(<sup>1</sup>A<sub>1</sub>) with H<sub>2</sub>O in the gas phase. J. Phys. Chem., **85**, 2249-2254.
  - 20) Calvert, J.G. and W.R. Stockwell (1983) : Acid generation in the troposphere by gas-phase chemistry. Environ. Sci. Technol., **17**, 428A-443A.
  - 21) Shaw, R.W. and H. Rodhe (1982) : Non-photochemical oxidation of SO<sub>2</sub> in regionally polluted air during winter. Atmos. Environ., **16**, 2879-2888.
  - 22) Martin, L.R. (1984) : Kinetic studies of sulfate oxidation in aqueous solution. In: SO<sub>2</sub>, NO, and NO<sub>2</sub> oxidation mechanism. Calvert, J.G. (ed.), Butterworth, Boston, 63-100.
  - 23) Saltzman, E.S., G.W. Brass and D.A. Price (1983) : The mechanism of sulfate aerosol formation: chemical and sulfur isotopic evidence. Geophys. Res. Lett., **10**, 513-516.
  - 24) 小野 晃(1977) : 成層圏エアロゾル粒子. 科学, **47**, 18-26.
  - 25) 三崎方郎(1981) : エアロゾルの挙動. 気象研究ノート, **142**, 1-88.
  - 26) 岩坂泰信(1983) : 成層圏エアロゾル層の観測. 気象研究ノート, **146**, 115-184.
  - 27) Turco, R.P., R.C. Whitten and O.B. Toon (1982) : Stratospheric aerosols: Observation and theory. Rev. Geophys. Space Phys., **20**, 233-279.
  - 28) Crutzen, P.J. (1976) : The possible importance of CSO for the sulfate layer of the stratosphere. Geophys. Res. Lett., **3**, 73-76.
  - 29) Kurylo, M.J. (1978) : Flash photolysis resonance fluorescence investigation of the reactions of OH radicals with OCS and CS<sub>2</sub>. Chem. Phys. Lett., **58**, 238-242.
  - 30) Logan, J.A., M.B. McElroy, S.C. Wofsy and M.J. Prather (1979) : Oxidation of CS<sub>2</sub> and COS: Sources for atmospheric SO<sub>2</sub>. Nature, **281**, 185-188.
  - 31) Sze, N.D. and M.K.W. Ko (1980) : Photochemistry of COS, CS<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>S: Implications for the atmospheric sulfur cycle. Atmos. Environ., **14**, 1223-1239.
  - 32) Turco, R.P., R.C. Whitten, O.B. Toon, E.C. Inn and P. Hamill (1981) : Stratospheric hydroxyl radical concentrations: New limitations suggested by observations of gaseous and particulate sulfur. J. Geophys. Res., **86**, 1129-1139.
  - 33) Ravishankara, A.R., N.M. Kreutter, R.C. Shah and P.H. Wine (1980) : Rate of reaction of OH with COS. Geophys. Res. Lett., **7**, 861-864.
  - 34) Leu, M.-T. and R.H. Smith (1981) : Kinetics of the gas-phase reaction between hydroxyl and carbonyl sulfide over the temperature range 300-517 K. J. Phys. Chem., **85**, 2570-2575.
  - 35) Torres, A.L., P.J. Maroulis, A.B. Goldberg and A.R. Bandy (1980) : Atmospheric OCS measurements on project GAMETAG. J. Geophys. Res., **85**, 7357-7360.
  - 36) Johnson, J.E. (1981) : The lifetime of carbonyl sulfide in the troposphere. Geophys. Res. Lett., **8**, 938-940.
  - 37) Molina, L.T., J.J. Lamb and M.J. Molina (1981) : Temperature dependent UV absorption cross section for carbonyl sulfide. Geophys. Res. Lett., **8**, 1008-1011.



- 38) Wine, P.H., R.C. Shah and A.R. Ravishankara (1980) : Rate of reaction of OH with CS<sub>2</sub>. J. Phys. Chem., **84**, 2499-2503.
- 39) Iyer, R.S. and F.S. Rowland (1980) : A significant upper limit for the rate of formation of OCS from the reaction of OH with CS<sub>2</sub>. Geophys. Res. Lett., **7**, 797-800.
- 40) Leu, M.-T. and R.H. Smith (1982) : Rate constant for the reaction between OH and CS<sub>2</sub> at 298 and 520 K. J. Phys. Chem., **86**, 958-961.
- 41) Maroulis, P.J., A.L. Torres and A.R. Bandy (1977) : Atmospheric concentrations of carbonyl sulfide in the south-western and eastern United States. Geophys. Res. Lett., **4**, 510-512.
- 42) Sandalls, F.J. and S.A. Penkett (1977) : Measurements of carbonyl sulphide and carbon disulphide in the atmosphere. Atmos. Environ., **11**, 197-199.
- 43) Bandy, A.R., P.J. Maroulis, L. Shalaby and L.A. Wilner (1981) : Evidence for a short tropospheric residence time for carbon disulfide. Geophys. Res. Lett., **8**, 1180-1183.
- 44) Wine, P.H., W.L. Chameides and A.R. Ravishankara (1981) : Potential role of CS<sub>2</sub> photooxidation in tropospheric sulfur chemistry. Geophys. Res. Lett., **8**, 543-546.
- 45) Jones, B.M.R., J.P. Burrows, R.A. Cox and S.A. Penkett (1982) : OCS formation in the Reaction of OH with CS<sub>2</sub>. Chem. Phys. Lett., **88**, 372-376.
- 46) Barnes, I., K.H. Becker, E.H. Fink, A. Reimer, F. Zabel and H. Niki (1983) : Rate constant and products of the reaction CS<sub>2</sub>+OH in the presence of O<sub>2</sub>. Int. J. Chem. Kinet., **15**, 631-645.
- 47) Hatakeyama, S., M. Okuda and H. Akimoto (1982) : Formation of sulfur dioxide and methanesulfonic acid in the photooxidation of dimethyl sulfide in the air. Geophys. Res. Lett., **9**, 583-586.
- 48) Hatakeyama, S. and H. Akimoto (1983) : Reactions of OH radicals with methanethiol, dimethyl sulfide, and dimethyl disulfide in air. J. Phys. Chem., **87**, 2387-2395.
- 49) Wine, P.H., R.J. Thompson and D.H. Semmes (1984) : Kinetics of OH reactions with aliphatic thiols. Int. J. Chem. Kinet., **16**, 1623-1636.
- 50) 畠山史郎・秋元 肇(1984) : 空気中における有機硫黄化合物の光酸化反応—二酸化硫黄及びスルホン酸の主成。国立公害研究所研究報告, 第59号, 137-159.
- 51) Niki, H., P.D. Maker, C.M. Savage and L.P. Breitenbach (1983) : An FTIR study of the mechanism for the reaction HO+CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>. Int. J. Chem. Kinet., **15**, 647-654.
- 52) Hatakeyama, S., K. Izumi and H. Akimoto (1985) : Yield of SO<sub>2</sub> and formation of aerosol in the photo-oxidation of DMS under atmospheric conditions. Atmos. Environ., **19**, 135-141.
- 53) Panter, R. and R.-D. Penzhorn (1980) : Alkyl sulfonic acids in the atmosphere. Atmos. Environ., **14**, 149-151.
- 54) Saltzman, E.S., D.L. Savoie, R.G. Zika and J.M. Prospero (1983) : Methane sulfonic acid in the marine atmosphere. J. Geophys. Res., **88**, 10897-10902.
- 55) 畠山史郎(1985) : 還元状態有機硫黄化合物の大気中への放出と酸化反応—全地球的な硫黄循環への寄与。大気汚染学会誌, **20**, 1-11.
- 56) 畠山史郎(1984) : 大気圏における硫黄化合物の循環。公害等における研修資料, 農林水産技術会議事務局, 35-56.

2

簡単な分子の光化学初期過程の研究  
VUV Photochemistry of Simple Molecules

鷺田伸明<sup>1</sup>

Nobuaki WASHIDA<sup>1</sup>

要 旨

大気化学において重要と思われる8種類の分子( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{H}$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_3\text{Br}$ )の真空紫外領域における吸収スペクトル及び光化学反応初期過程, 特に励起フラグメント分子の生成の波長依存性とその発光の量子収率について報告する。なお1982年以後の最新のデータについて述べている。

Abstract

The absorption cross-sections of eight molecules ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{H}$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ , and  $\text{CF}_3\text{Br}$ ) related to atmospheric chemistry measured by a synchrotron orbital radiation in the vacuum ultraviolet region are reported. The fluorescence cross-section and quantum yield of fluorescence from the nascent excited fragment species formed by photodissociative excitation of the above molecules are also reported. The newest and most reliable results are chosen. These data should be useful for the studies of atmospheric photochemistry.

1 はじめに

気相における光化学反応は分子科学の側面から興味を持たれるばかりでなく, 人類を含む地球上の生態系の存続に深くかかわる大気現象の解明のために極めて重要である。

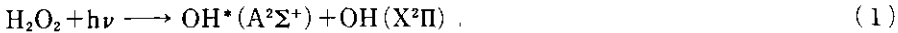
光化学反応過程の研究で重要なことは, 第一に分子の吸収スペクトルの測定, 第二に吸収スペクトルに対応した光解離初期過程の研究である。これらの研究には真空紫外部から紫外部にわたる連続光源が必要である。最近連続光源としてシンクロトン放射光(SOR光)の使用(国内では最近, 高エネルギー物理学, 電子技術総合, 分子科学の各研究所で稼動中である)が可能となり, 大気化学に関係深い分子の吸収スペクトルやその光化学初期過程の研究に使用できるようになった。波長200nm以下のシンクロトン放射光は成層圏より高層の大気的光化学反応に関して重要である。ここでは主としてSOR光を用いて行われた, 大気化学に関係ある簡単な分子の吸収ス

1. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

ペクトルと光化学初期過程に関する最近(主に1982年以後)の研究をレビューしてみる。それ以前の研究については文献1)を参照して欲しい。

## 2 過酸化水素

過酸化水素( $H_2O_2$ )は大気中で $SO_2$ を酸化して $H_2SO_4$ を生成すること<sup>2-4)</sup>, 対流圏, 成層圏での $HO_x$ 源として重要な分子である。また $H_2O_2$ 分子は真空紫外光を吸収して光分解し, 励起OHラジカルを生成し,  $OH(A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$ の遷移に相当する発光が観測されることが知られている。



さらにこの発光をうまく利用すれば大気中の $H_2O_2$ の検出や濃度測定に用いられる可能性がある<sup>5)</sup>。

最近シンクロトロン放射光を用いて $H_2O_2$ の真空紫外吸収スペクトルと, それに対応する $OH^*(A^2\Sigma^+)$ の発光の励起スペクトルが観測された<sup>6)</sup>。測定された吸収スペクトルと発光の励起スペクトルを図1に示す。図で明らかなように吸収スペクトルは137~170nmの範囲で鋭い吸収帯を持っているこれらの吸収帯は $\nu_4$ (torsional oscillation,  $260cm^{-1}$ ),  $\nu_3$ (O—O伸縮,  $770cm^{-1}$ ),  $\nu_6$ (O—H asymmetric bending,  $1140$ と $1350cm^{-1}$ )で説明された。図1の点線で示した発光の励起スペクトルは反応(1)のしきい値が172.2nmであることを示している。反応(1)の生成熱から計算される理論的しきい値は約200nmである。図1の発光の断面積を吸収の断面積で割った値(量子収率)を図2に示す。量子収率は多いところで18%程度である。図2には反応(2)及び(3)の

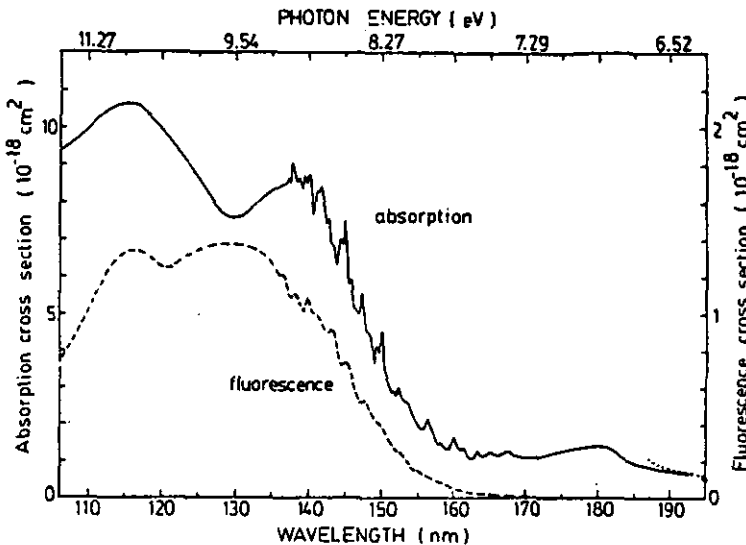


図1  $H_2O_2$ の吸収(実線)及び  $OH(A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi)$ の発光(破線)断面積  
発光のしきい値は172.2nm.

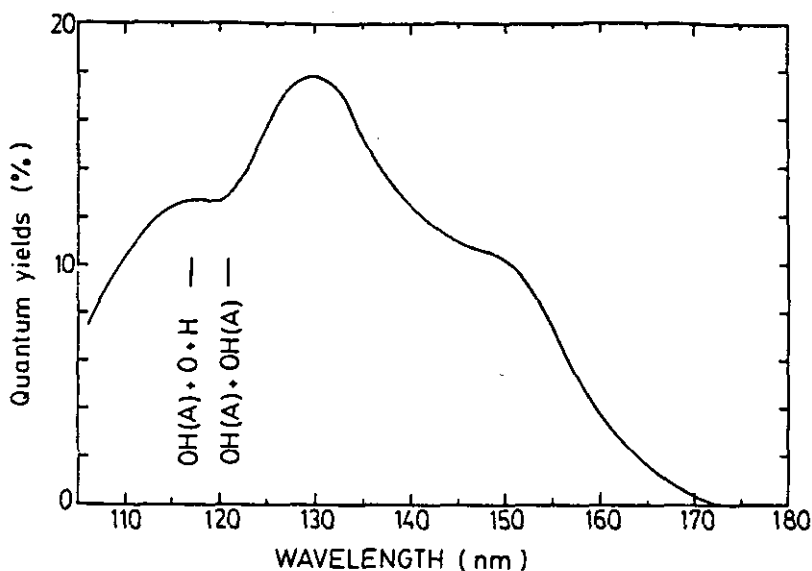


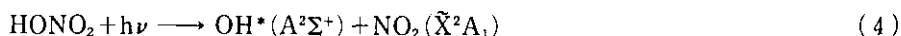
図2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の光解離によって生じるOH(A→X)発光の量子収率。  
OH(A)を生じる反応過程のしきい値も示されている。

起こりうる理論的なしきい値を記入してある。



### 3 硝酸

硝酸(HONO<sub>2</sub>)はよく知られているように、成層圏や対流圏の大気中の重要な微量成分であり、OHとNO<sub>2</sub>の再結合反応で生成したり光解離によりOHやNO<sub>2</sub>を放出したりしている。シンクロトロン放射光を用いて測定した<sup>7)</sup>硝酸の吸収スペクトルと光解離により生成したOH\*(A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>)及びNO<sub>2</sub>の発光の励起スペクトルを図3に示す。145nmより長波長領域での吸収スペクトルは構造のない連続帯である。105~132nm領域では弱いいくつかの振動構造が現れている。なおHONO<sub>2</sub>の電子状態については理論計算も含めてほとんど知見が得られていないため吸収帯の同定は今のところ困難である。真空紫外領域ではHONO<sub>2</sub>は光分解し、励起OHラジカルOH\*(A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>)からの発光が観測される。



生成熱から見積もられる反応(4)のしきい値は203nmである。図3の(b)からわかるように反応(4)の実験値から求められたしきい値は153nmとなった。この場合測定には300~400nmの光の

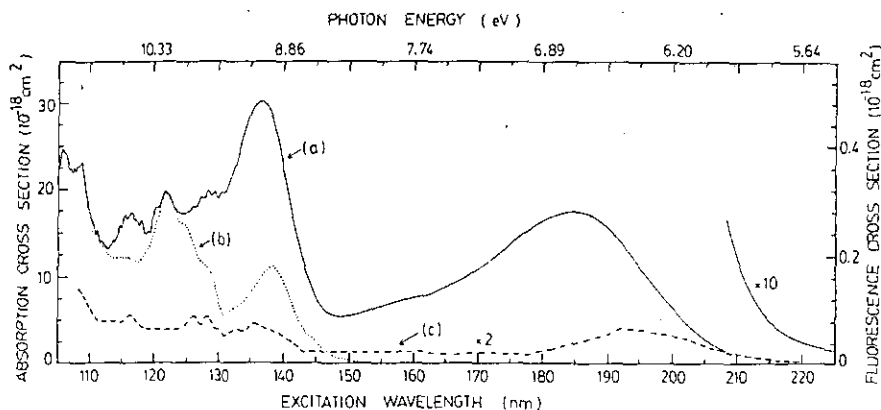


図3 (a) HONO<sub>2</sub>の吸収断面積(左の縦軸)  
 (b) OH(A→X)の発光断面積(右の縦軸)  
 (c) NO<sub>2</sub>の発光断面積(右の縦軸)  
 ただし図においては2倍されている。

み透過するフィルターが用いられた。400nmより長波長の光を透過するフィルターを用いた場合弱い発光が観測され、図3の(c)のような励起スペクトルが得られた。この発光は400nmから赤外領域にかけてのNO<sub>2</sub>の発光と考えられる。



このNO<sub>2</sub>の発光は電子的励起状態NO<sub>2</sub><sup>\*</sup>( $\tilde{A}^2B_2$ )と基底状態のNO<sub>2</sub>( $\tilde{X}^2A_1$ )の振動励起による発光の二つが考えられる。OH及びNO<sub>2</sub>の発光の量子収率を図4に示す。図4には同時に(4)、(5)の過程以外の反応とそのしきい値エネルギーが記されている。

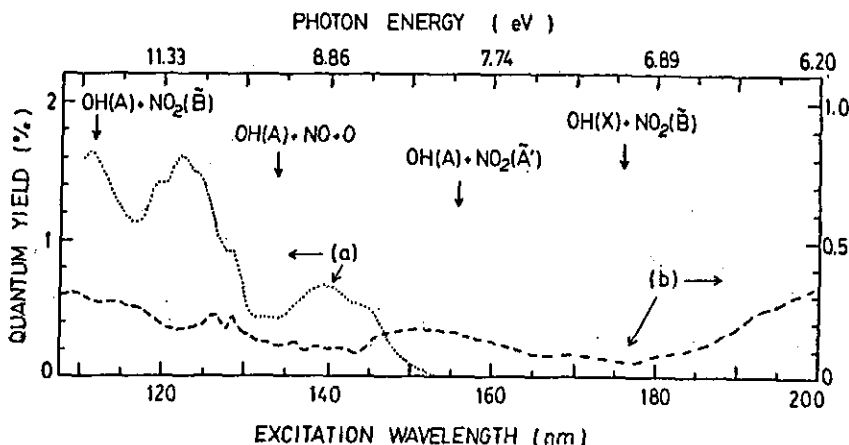


図4 (a) OH(A→X)発光の量子収率(左の縦軸)  
 (b) NO<sub>2</sub>発光の量子収率(右の縦軸)

#### 4 臭化水素

臭化水素(HBr)は真空紫外光を吸収し、光分解を起こし、臭素原子の共鳴線を発光する。図5は臭素原子の電子状態の図と、共鳴発光スペクトルを示している。スペクトル図は低分解能のため3本のスペクトル線が現れているが、実際は電子状態の図に示してあるように154.1~163.4 nmにわたって5本の共鳴線から成る。HBrの吸収スペクトルとBr原子の共鳴線の励起スペクトル<sup>9)</sup>は図6に示す。発光の量子収率は大きいところで22%程度に達する。この値はかなり大きな値でまた共鳴発光は観測しやすいこともあって低濃度のHBrの検出法として利用できる可能性がある。なお成層圏での臭素化合物の存在が幾人かの研究者によって見いだされている。

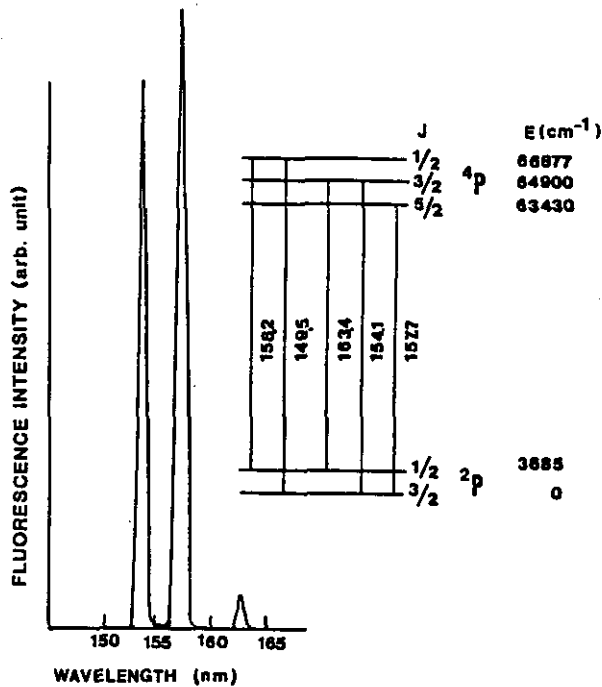


図5 Br 原子の発光スペクトル(Arの共鳴線104.8及び106.6 nmで HBr を光分解した場合)及び Br 原子のエネルギーレベル

#### 5 一酸化二窒素

一酸化二窒素(N<sub>2</sub>O)の光分解過程は表1に示すように非常に多くの可能性があり、過去様々な研究<sup>9)</sup>が行われてきたが最近SOR光を用いた吸収と発光の励起スペクトルの研究<sup>9)</sup>が行われた。105~123nmの領域でのN<sub>2</sub>Oの高分解能吸収スペクトルと105~155nmでの低分解能吸収スペクトルを各々図7及び図8に示す。吸収スペクトルはいくつかのシリーズ(図7のI-VII)に分かれた吸収帯を持ち、各吸収帯は特定の波数から成る振動構造を有している。発光スペクトルでは窒素

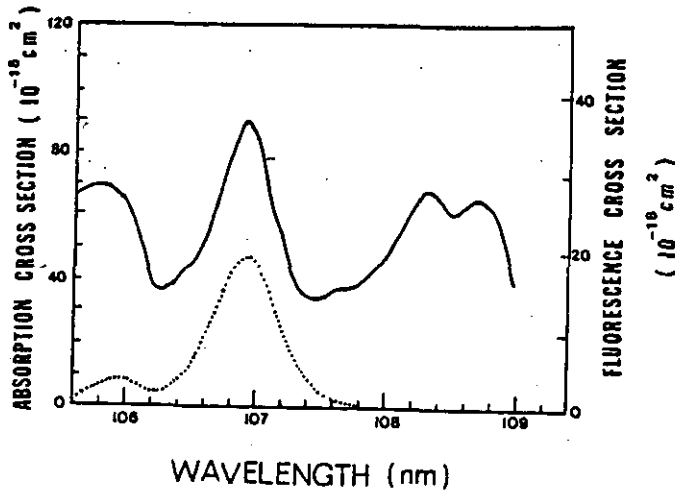


図6 HBrの吸収断面積(実線, 右の縦軸)と Br 原子の発光断面積(点線, 左の縦軸)

表1 N<sub>2</sub>Oの光分解における可能な反応と光のエネルギーの関係

反 応	エネルギー	
	eV	nm
N <sub>2</sub> O( <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> ) + hν → N <sub>2</sub> (X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> ) + O( <sup>1</sup> D)	3.639	340.7
→ N <sub>2</sub> (X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> ) + O( <sup>1</sup> S)	5.861	211.5
→ N <sub>2</sub> (A <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> ) + O( <sup>3</sup> P)	7.841	158.1
→ N <sub>2</sub> (B <sup>3</sup> π <sub>g</sub> ) + O( <sup>3</sup> P)	9.025	137.4
→ N <sub>2</sub> (W <sup>3</sup> Δ <sub>u</sub> ) + O( <sup>3</sup> P)	9.034	137.2
→ N <sub>2</sub> (B <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>-</sup> ) + O( <sup>3</sup> P)	9.836	126.0
→ N <sub>2</sub> (a <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>-</sup> ) + O( <sup>1</sup> D)	12.037	103.0
→ N <sub>2</sub> (a <sup>1</sup> π <sub>g</sub> ) + O( <sup>1</sup> D)	12.188	101.7

のN<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>→A<sup>3</sup>Σ<sup>+</sup>u)と一酸化窒素のNO(B<sup>2</sup>Π<sub>r</sub>→X<sup>2</sup>Π<sub>r</sub>)の遷移に基づく発光が観測された。N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>→A<sup>3</sup>Σ<sup>+</sup>u)の発光はVegard-Kaplan bandと呼ばれる発光で550nmより長波長の光を出す。この発光の励起スペクトルは図8(a)で示してある。この発光のしきい値は124nmで、表1に示した理論値(137nm)よりも短波長である。



発光の量子収率は図9(a)に示してある。量子収率は3%以下とかなり小さいものである。N<sub>2</sub>Oの光解離では表1に示すようにNO\*(B<sup>2</sup>Π<sub>r</sub>)が生成することはエネルギー的に不可能である。したがって測定されたNO(B<sup>2</sup>Π<sub>r</sub>→X<sup>2</sup>Π<sub>r</sub>)の遷移に基づくNOのβ bandの発光は二次反応によるものである。すなわち光解離によりまず励起酸素原子, O(<sup>1</sup>S), や励起窒素原子, N(<sup>2</sup>D)やN(<sup>2</sup>P)

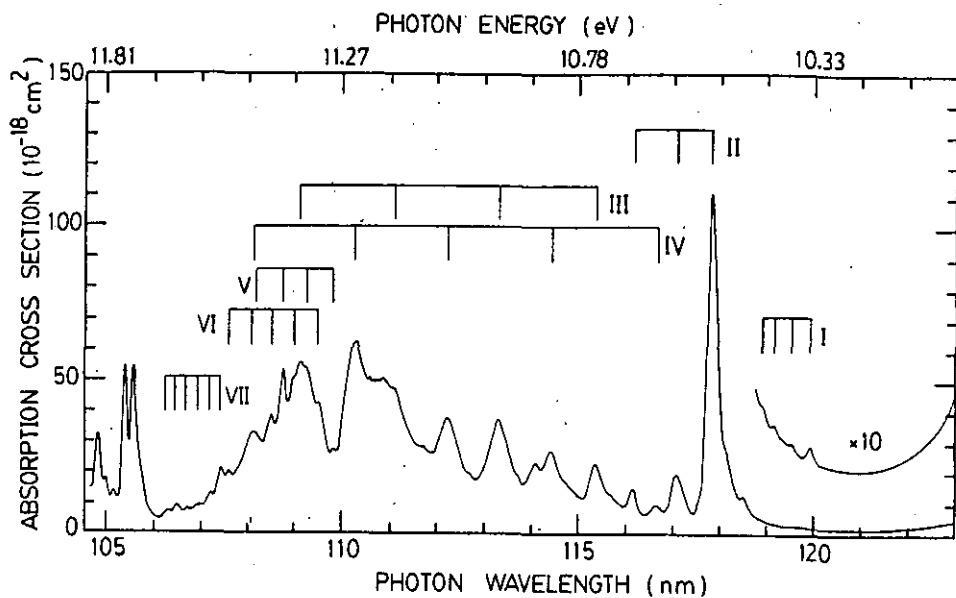


図7 105~123nm領域での N<sub>2</sub>O の吸収断面積(分解能0.04nm)

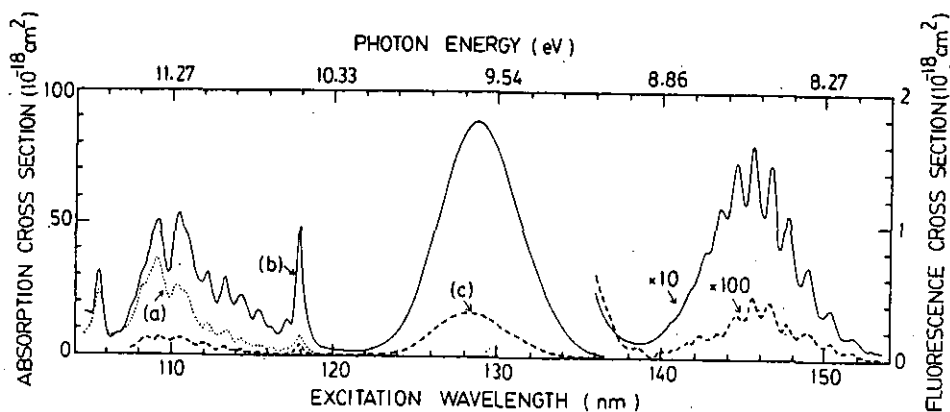
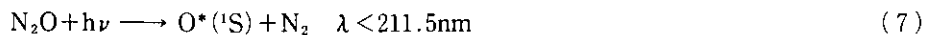


図8 (a) N<sub>2</sub>(B→A)発光断面積(左の縦軸)  
 (b) N<sub>2</sub>Oの吸収断面積(右の縦軸)  
 (c) NO(B→X)の発光断面積(左の縦軸)  
 a,b,cとも分解能0.35nm.

が生成する。





生成した $O^*(^1S)$ や $N^*(^2D, ^2P)$ は $N_2O$ と反応して $NO^*(B^2\Pi_r)$ を生成する。



$NO^*(B^2\Pi_r)$ の他の気体による消光効果の測定から120~140nmの領域での光によって励起された $NO^*(B^2\Pi_r)$ は $O^*(^1S)$ による反応(10)によって生成され、140~155nm光によって生成した $NO^*(B^2\Pi_r)$ は $N^*(^2D)$ による反応(11)によって生成していることが判明した。 $NO^*(B^2\Pi_r)$ の励起スペクトルは図8(c)で示してある。また発光の量子収率は図9(b)で示してある。いずれにしても厳密には $O^*(^1S)$ と $N^*(^2D)$ の生成の励起スペクトルの測定と、生成の量子収率の測定が今後の問題として残る。

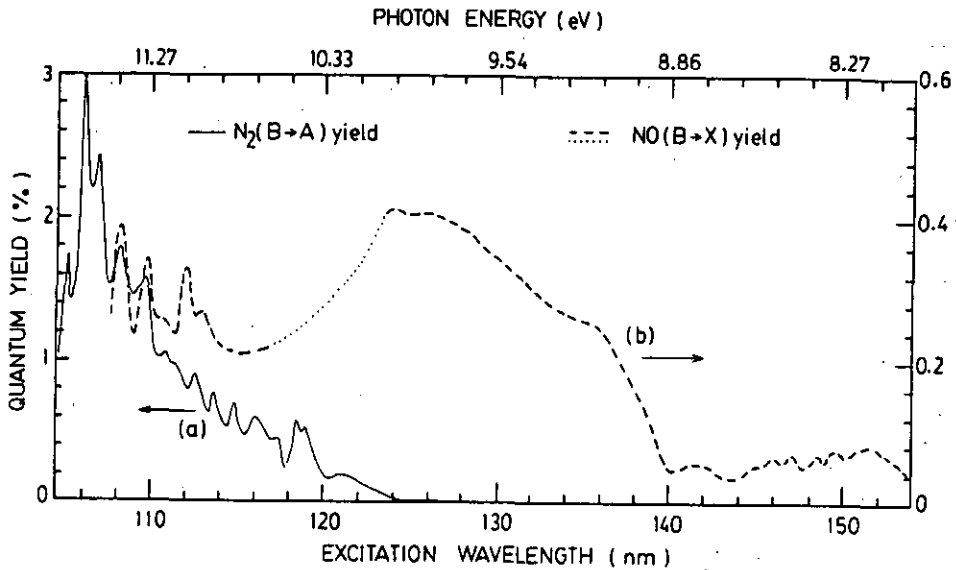


図9 (a)  $N_2O$ の光解離で生じた $N_2(B \rightarrow A)$ 発光の見かけ上の量子収率(左の縦軸)  
 (b)  $NO(B \rightarrow X)$ の発光の見かけの量子収率(右の縦軸)

## 6 アンモニア

気体アンモニア( $NH_3$ )は真空紫外光を吸収して光分解し、 $NH^*(c^1\Pi)$ 、 $NH^*(A^3\Pi)$ 、 $NH^*(b^1\Sigma^+)$ 、 $NH^*(a^1\Delta)$ 、 $NH(X^3\Sigma)$ 、 $NH_2^*(\tilde{A}^2A_1)$ 、 $NH_2^*(\tilde{X}^2B_1)$ 等のフラグメントを生成しうる<sup>10)</sup>。最近SOR光を用いて $NH_3$ の吸収と $NH(c^1\Pi \rightarrow a^1\Delta, b^1\Sigma^+)$ 及び $NH_2(\tilde{A}^2A_1 \rightarrow \tilde{X}^2B_1)$ の遷移に基づく発光の励起スペクトルが測定された<sup>11)</sup>。測定された吸収スペクトルと励起スペクトルは図10(106~144nm)、図11(142~174nm)、図12(170~206nm)に示してある。まず吸収スペクトルであるが、アンモニア分子の電子状態はよく研究されており $\tilde{A}(^1A_2^-)$ 、 $\tilde{B}(^1E_2^-)$ 、 $\tilde{C}$ 、 $\tilde{D}$ 、 $\tilde{E}$ 、 $\tilde{F}$ 、

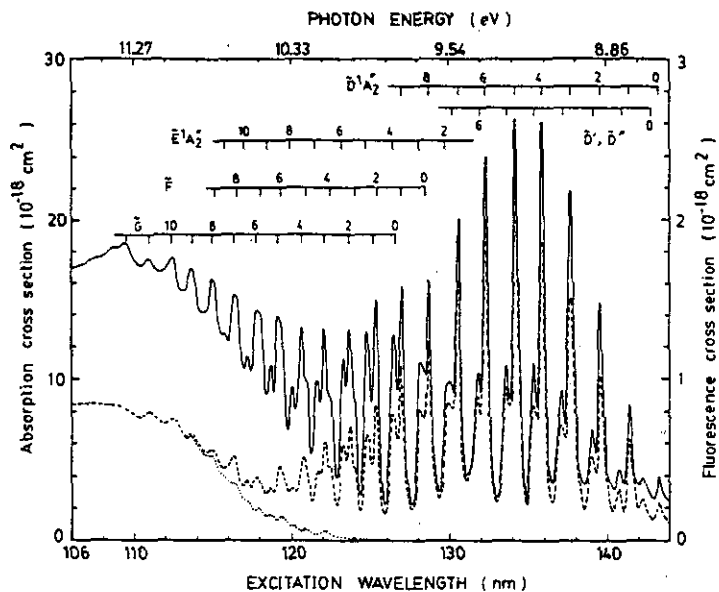


図10 NH<sub>3</sub>の吸収断面積(実線,左の縦軸)と,NH(C<sup>1</sup>π)の発光断面積(点線,右の縦軸)及び全発光断面積(破線,右の縦軸) 106-144nm領域.

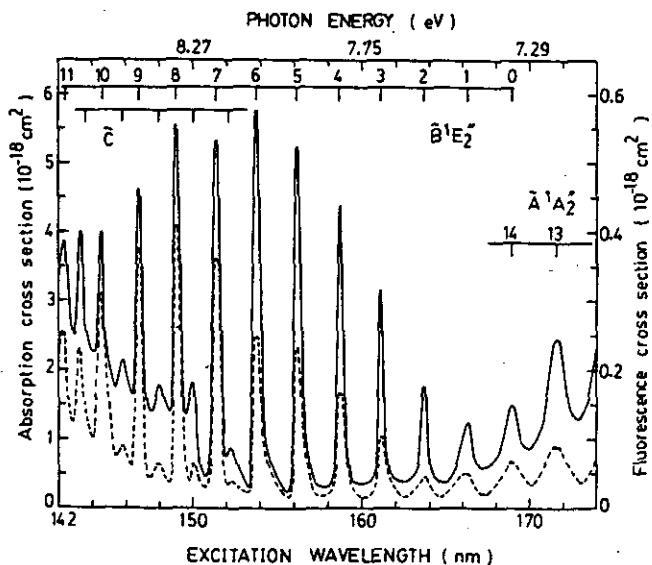


図11 142-174nm領域でのNH<sub>3</sub>の吸収断面積(実線,左の縦軸)と全発光断面積(破線,右の縦軸)

の各リドベルグ状態と、その振動スペクトルがきれいに現れている。NH\*(c'<sup>1</sup>Π)からの発光の励起スペクトルは図10に点線で示してある。この発光のしきい値は128nmでありこのことからNHの生成熱が87kcal/molと従来の値より大きいことが指摘された。このNHの生成熱に関しては最近90.2~91.3kcal/molともっと大きな値であることがわかった<sup>12)</sup>。NH\*(c'<sup>1</sup>Π)とNH<sub>2</sub>( $\tilde{A}^2A_1$ )の両方からの発光は図10, 11, 12の破線で示されている。また全発光の量子収率は図13に示してある。量子収率は多いところで9%とあまり大きくない。

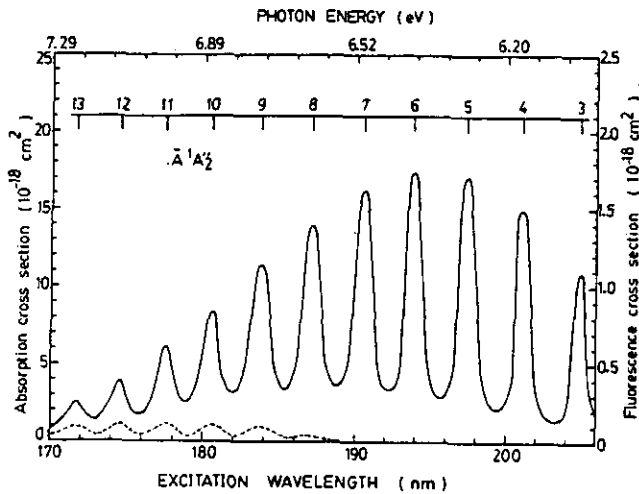


図12 170~206nm領域でのNH<sub>3</sub>の吸収断面積(実線、左の縦軸)と光解離による全発光断面積(破線、右の縦軸)  
発光のしきい値は189±2 nm.

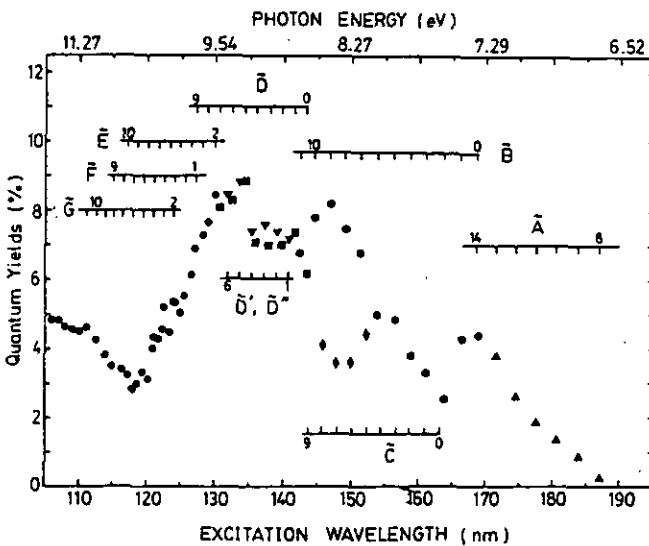


図13 全発光(190~800nm)の量子収率

7 ハロメタン

CF<sub>3</sub>H, CF<sub>3</sub>Cl, CF<sub>3</sub>Br等のハロメタン類が真空紫外光を吸収し、光分解するとCF<sub>2</sub>やCF<sub>3</sub>の発光が観測されることが最近見つかった<sup>13-16)</sup>。さらにこれらの分子の吸収スペクトルとCF<sub>3</sub>ラジカルの発光についての励起スペクトルの測定がSOR光を用いて行われた<sup>17)</sup>。CF<sub>3</sub>Hの吸収スペクトルとCF<sub>3</sub>ラジカルの全発光に対する励起スペクトルは図14に示す。CF<sub>3</sub>の発光には紫外(180~320nm)領域の発光と、可視(400~800nm)領域の発光の二種類があり各々の発光の励起スペクトルを図15に示す。CF<sub>3</sub>Clの吸収スペクトルと全発光スペクトルを図16、可視、紫外の発光スペクトルの各励起スペクトルを図17に示す。同様にCF<sub>3</sub>Brの吸収スペクトルを図18に、可視及び紫外の発光の励起スペクトルを図19に示す。最後にCF<sub>3</sub>H, CF<sub>3</sub>Cl, CF<sub>3</sub>Brから生じるCF<sub>3</sub>の全発光の量子収率を図20に示す<sup>18)</sup>。図20には上記の分子から励起CF<sub>3</sub>ラジカルが生じるための理論的しきい値も示されている。理論的しきい値は実験から求まるしきい値とよく一致している。また全発光の量子収率は、CF<sub>3</sub>Hで30%、CF<sub>3</sub>Clで20%、CF<sub>3</sub>Brで10%と減少していく、なおこの量子収率はこの種の多原子分子としてはかなり大きな値であり、この種の分子の分光的な検出法として用いられる可能性がある。

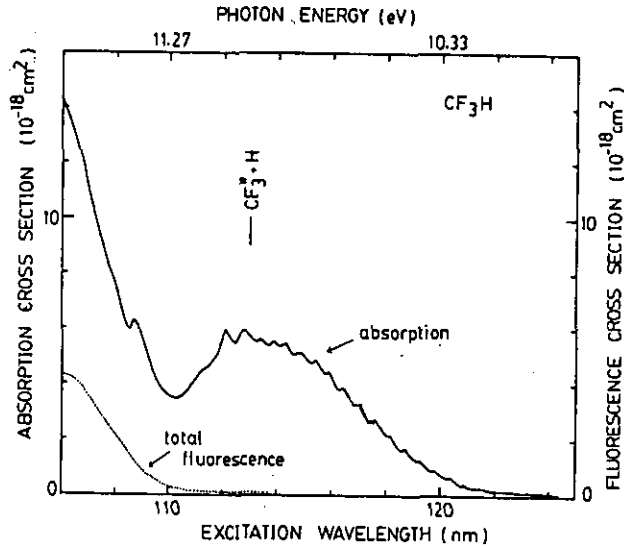


図14 CF<sub>3</sub>Hの吸収断面積(実線, 左の縦軸)とCF<sub>3</sub>の全発光(紫外及び可視)断面積(点線, 右の縦軸)  
CF<sub>3</sub>H→CF<sub>3</sub><sup>·</sup>+Hのしきい値も示されている。

8 まとめ

分子の真空紫外部での光化学は地表での太陽の透過光が300nmより長波長であることから明らかなように直接には成層圏以上の大気化学において重要となる。しかし分子の長波長側での光化

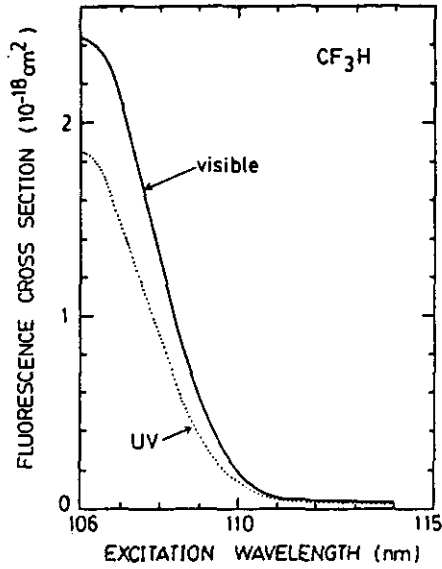


図15  $\text{CF}_3\text{H}$ の光解離による $\text{CF}_3$ の紫外(点線)及び可視(実線)の発光の断面積

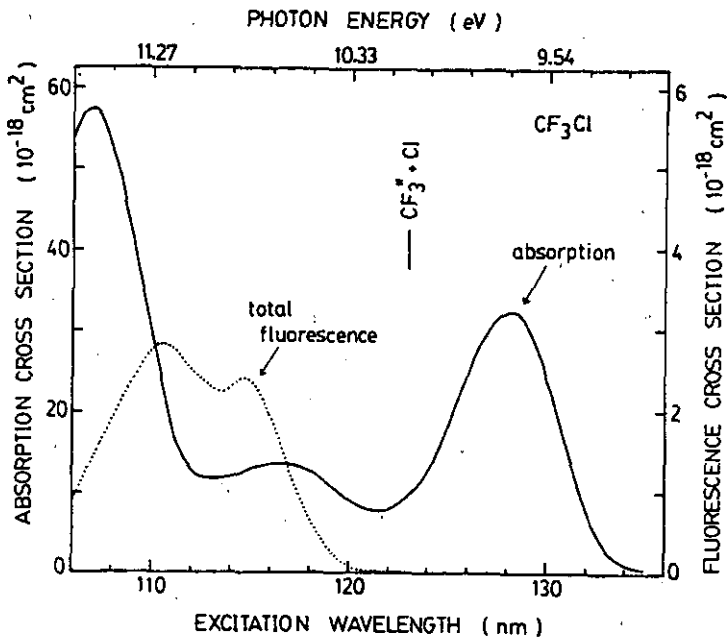


図16  $\text{CF}_3\text{Cl}$ の吸収断面積(実線, 左の縦軸)及び全発光(紫外と可視)の断面積(点線, 右の縦軸)  
 $\text{CF}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CF}_3^* + \text{Cl}$ のしきい値も示されている。

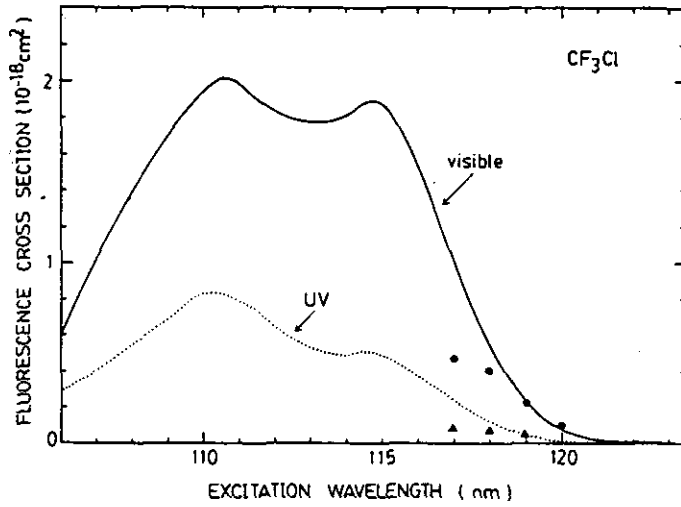


図17  $\text{CF}_3\text{Cl}$ の光解離で生じた $\text{CF}_3$ の紫外(点線)及び可視(実線)の断面積  
黒丸と黒三角は文献(15)による。

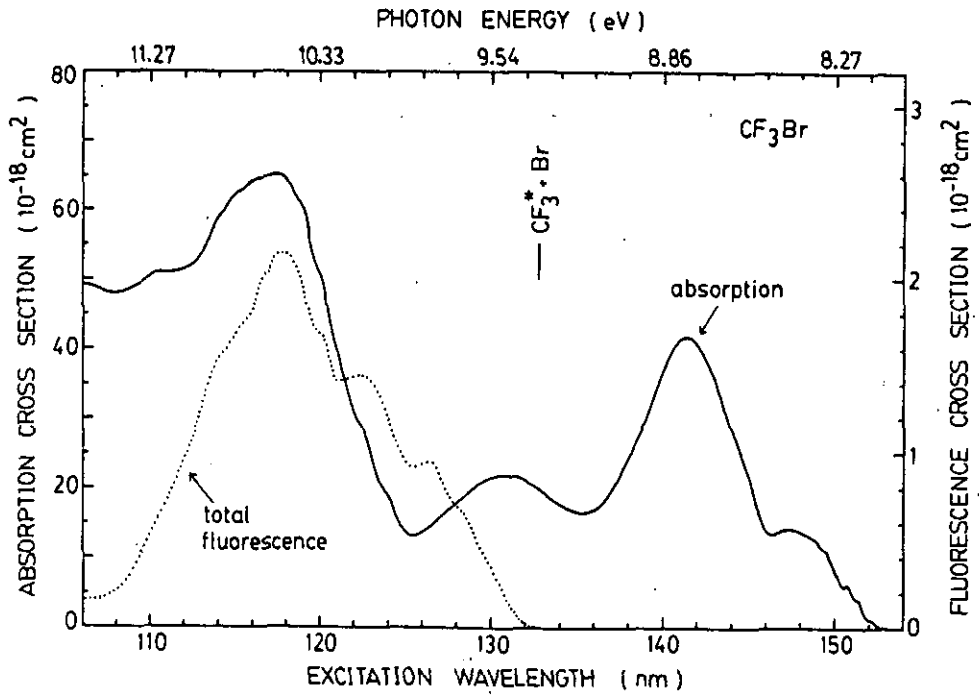


図18  $\text{CF}_3\text{Br}$ の吸収断面積(実線, 左の縦軸)と全発光断面積(点線, 右の縦軸)  
 $\text{CF}_3\text{Br} \rightarrow \text{CF}_3^* + \text{Br}$ のしきい値も示してある。

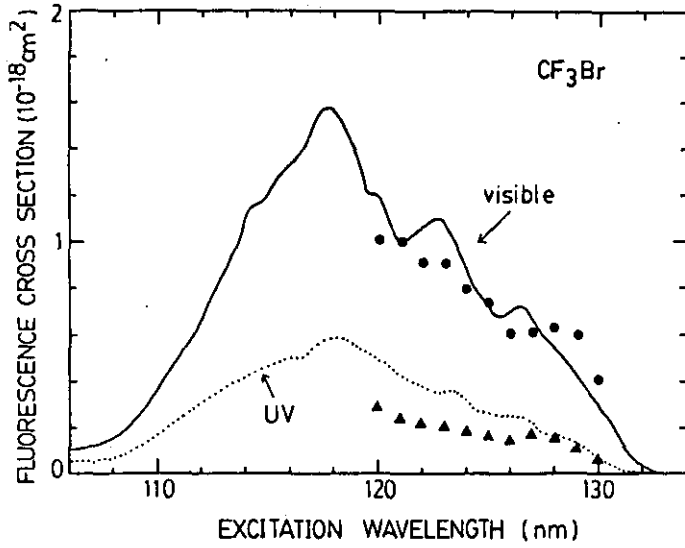


図19  $CF_3$ の光解離で生じた $CF_3$ の紫外(点線)及び可視(実線)発光の断面積  
黒丸、黒三角は文献(15)による。

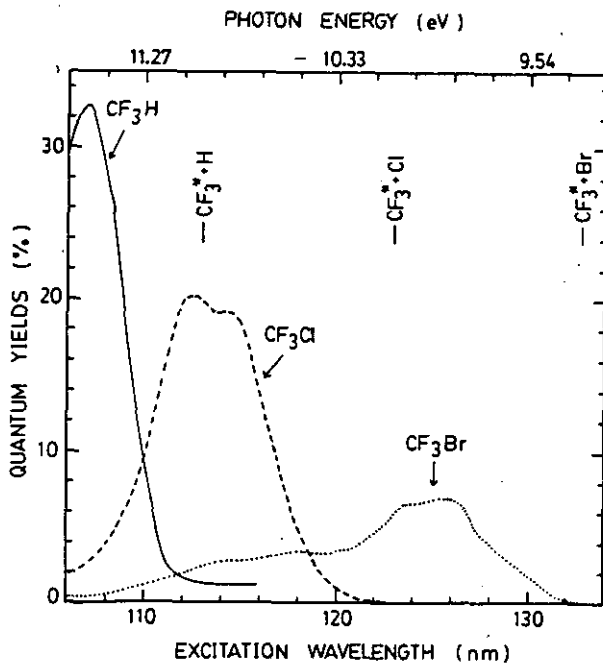


図20  $CF_3H$ ,  $CF_3Cl$ ,  $CF_3Br$ の光解離による $CF_3$ の全発光の量子収率

学はあくまで短波長からの続きであることを考えると、本当の意味で分子の光化学過程を見るためには短長波での光化学過程をおろそかにしてはならない。

一般に分子は長波長側より短波長に大きな吸収帯を持ち、光化学反応の断面積も大きい。したがって真空紫外の光化学は種々のラジカルの素反応研究におけるラジカルの発生法として重要であり、また真空紫外光分解過程で生じる分子やラジカルの発光は高効率で生じるため大気中の微量成分の分析手段として今後用いられていくことと思う。

### 引用文献

- 1) 鷺田伸明・秋元 肇(1983) : 気相における光化学反応. 化学総説, No.39, 無機光化学, 富永健編, 学会出版センター, 東京, 14-38.
- 2) Penkett, S. A., B. M. R. Jones, K. A. Brice and A. E. J. Eggleton (1979) : The importance of atmospheric ozone and hydrogen peroxide in oxidising sulphur dioxide in cloud and rainwater. *Atmos. Environ.*, **13**, 123-137.
- 3) Dasgupta, P. K. (1980) : The importance of atmospheric ozone and hydrogen peroxide in oxidising sulphur dioxide in cloud and rainwater. *Atmos. Environ.*, **14**, 272-275.
- 4) Martin, L. R. and D. E. Damschen (1981) : Aqueous oxidation of sulfur dioxide by hydrogen peroxide at low pH. *Atmos. Environ.*, **15**, 1615-1621.
- 5) Kley, D. and E. J. Stone (1978) : Measurement of water vapor in the stratosphere by photodissociation with Ly $\alpha$  (1216Å) light. *Rev. Sci. Instrum.*, **49**, 691-697.
- 6) Suto, M. and L. C. Lee (1983) : OH(A<sup>2</sup> $\Sigma^+$ →X<sup>2</sup> $\Pi$ ) yield from photodissociation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 106-193nm. *Chem. Phys. Lett.*, **98**, 152-156.
- 7) Suto, M. and L. C. Lee (1984) : Photoabsorption and photodissociation of HONO<sub>2</sub> in the 105-220nm region. *J. Chem. Phys.*, **81**, 1294-1297.
- 8) Nee, J. B., M. Suto, and L. C. Lee (1985) : Br\* fluorescence from VUV photodissociation of HBr. *J. Chem. Phys.*, **83**, 2001-2003.
- 9) Lee, L. C. and M. Suto (1984) : Production and quenching of excited photofragments of N<sub>2</sub>O. *J. Chem. Phys.*, **80**, 4718-4726.
- 10) Okabe, H. (1978) : Photochemistry of small molecules. John Wiley and Sons, New York, 269p.
- 11) Suto, M. and L. C. Lee (1983) : Photodissociation of NH<sub>3</sub> at 106-200nm. *J. Chem. Phys.*, **78**, 4515-4522.
- 12) Washida, N., G. Inoue, M. Suzuki and O. Kajimoto (1985) : Vacuum UV photolysis of NH<sub>3</sub> : Rotational distribution of NH (C<sup>1</sup> $\Pi$ ) and the heat of formation of NH. *Chem. Phys. Lett.*, **114**, 274-278.
- 13) 巻出義紘(1985) : 大気中のハロカーボンとメタン. 地球規模大気環境問題シンポジウム報告書, 55-65.
- 14) Suto, M. and N. Washida (1983) : Emission spectra of CF<sub>3</sub> radicals. I. UV and visible emission spectra of CF<sub>3</sub> observed in the VUV photolysis and the metastable argon atom reaction of CF<sub>3</sub>H. *J. Chem. Phys.*, **78**, 1007-1011.
- 15) Suto, M. and N. Washida (1983) : Emission spectra of CF<sub>3</sub> radicals. II. Analysis of the UV emission spectrum of CF<sub>3</sub> radicals. *J. Chem. Phys.*, **78**, 1012-1018.
- 16) Suto, M., N. Washida, H. Akimoto and M. Nakamura (1983) : Emission spectra of CF<sub>3</sub> radicals.



- III. Spectra and quenching of  $\text{CF}_3$  emission bands produced in the VUV photolyses of  $\text{CF}_3\text{Cl}$  and  $\text{CF}_3\text{Br}$ . *J. Chem. Phys.*, **78**, 1019-1024.
- 17) Washida, N., M. Suto, S. Nagase, U. Nagashima and K. Morokuma (1983) : Emission spectra of  $\text{CF}_3$  radicals. IV. Excitation spectra, quantum yields, and potential energy surfaces of the  $\text{CF}_3$  fluorescences. *J. Chem. Phys.*, **78**, 1025-1032.
- 18) Suto, M. and L. C. Lee (1983) : Emission spectra of  $\text{CF}_3$  radicals. V. Photodissociation of  $\text{CF}_3\text{H}$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ , and  $\text{CF}_3\text{Br}$  by vacuum ultraviolet. *J. Chem. Phys.*, **79**, 1127-1133.

3

## 成層圏における硫黄化合物の化学反応 Chemical Reactions of Sulfur Compounds in the Stratosphere

坂東 博<sup>1</sup>

Hiroshi BANDOW<sup>1</sup>

### 要 旨

成層圏に運び込まれた硫黄化合物は主に気相反応により硫酸( $H_2SO_4$ )またはサルフェート( $SO_4^{2-}$ )となって成層圏エアロゾル(ユンゲ層)の成因となっている。これらの化学変化過程を形成する各硫黄化合物(ラジカル種, 原子種を含む)の化学反応について, 最近の実験データを紹介し, どの程度のことがわかっており, どの反応についての情報が不足しているのかを概観する。地球から放出される硫黄化合物の一部は主としてOCS,  $CS_2$ ,  $SO_2$ の形で成層圏に到達するが, OCS,  $CS_2$ が $SO_2$ にまで変化する過程のうちでHS, HSOの反応に関する情報が最も不足しており, また $SO_2$ から $H_2SO_4$ (または $SO_4^{2-}$ )に至る反応についてはHOSO<sub>2</sub>の反応に関して十分なデータが得られておらず, 今後の研究が必要であることが指摘された。

### Abstract

Sulfur compounds reached in the stratosphere are converted mainly by gas-phase reaction to sulfuric acid ( $H_2SO_4$ ) and/or sulfate ( $SO_4^{2-}$ ) which are the constituent of the stratospheric aerosols (Junge layer). In this chapter, reactions of sulfur compounds (including radicals and atomic species) involved in the chemical transformation processes are reviewed with recently published data. A portion of sulfur emitted from the globe reaches in the stratosphere mainly as OCS,  $CS_2$ , and  $SO_2$ . Among the reactions, it is pointed out that information on HS and HSO reactions which may involve in the process from OCS and  $CS_2$  to  $SO_2$  is quite rare at present and the reaction of HOSO<sub>2</sub> which is important for  $SO_2$  oxidation to  $H_2SO_4$  (and/or  $SO_4^{2-}$ ) is still uncertain, and therefore further studies on reactions of these compounds are required.

### 1 はじめに

成層圏には0.1 $\mu$ mから1 $\mu$ mの浮遊粒子状物質が比較的高濃度に存在している領域があり, この粒子は全地球的な広がりをもって分布しており成層圏エアロゾルと呼ばれている。このエアロゾル層は地球大気に入射する太陽光, 特に可視域の光を遮へいし, 対流圏大気の熱収支と深いか

1. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

かわりをもっている。例えば、1816年の北米やヨーロッパ大陸で起こった異常低温気象—「夏のない年」—の現象は1815年に起こったインドネシアTambora火山の爆発により増加した成層圏エアロゾルによるものとされている<sup>1)</sup>。

成層圏エアロゾルに関する研究は、1961年のJungeら<sup>2)</sup>によるバルーンを用いた直接観測以後急速に進んだ。Jungeら<sup>2)</sup>は成層圏に存在する粒子が粒径によって3種類に分類され、特に0.1~1.0 $\mu\text{m}$ の粒径の粒子が高度約10~25kmのところに特徴的に存在することを見だし、またその粒子を構成している物質が主としてサルフェート( $\text{SO}_4^{2-}$ )であることを報告した。その後、Mossop<sup>3)</sup>やFriend<sup>4)</sup>によっても成層圏エアロゾルの分析がなされ、 $\text{SO}_4^{2-}$ が主成分であることが確認された。さらにRosen<sup>5)</sup>はサンプリングしたエアロゾル粒子を蒸発させ、その沸点が $\text{H}_2\text{SO}_4$ の75wt.%の水溶液の沸点と一致することを報告した。一方、Jungeのグループ<sup>6a,b)</sup>を初めとして、その後の多くの分析で<sup>6c-d)</sup>で、硫酸アンモニウム塩が成層圏エアロゾル中に観測されたが、 $\text{SO}_4^{2-}$ とアンモニウムイオン( $\text{NH}_4^+$ )の存在比にバラツキがあり、 $\text{NH}_4^+$ の起源について疑問がもたれていた<sup>6b)</sup>。最近Hayesら<sup>6d)</sup>は、成層圏エアロゾル試料中の硫酸が分析中に実験室内空気中の微量のアンモニアにより容易に中和され硫酸アンモニウムとなることを報告し、また注意深い分析を行うことにより、成層圏エアロゾルが成層圏においてアンモニアで中和されている証拠は見いだされないと報告している。今日では成層圏エアロゾル層を構成している粒子は主として硫酸液滴から成るものと考えられている<sup>7)</sup>。

さらにJungeら<sup>2)</sup>による粒径別分布の測定結果は、成層圏エアロゾルの成因について情報を与えた。図1はJungeら<sup>2)</sup>のデータをもとにした粒径別のエアロゾル高度分布を示したもの<sup>8)</sup>である。この分布から、Jungeらは成層圏内に存在する凝縮核\*と呼ばれる粒径( $r$ )0.1 $\mu\text{m}$ 以下の粒子は対流圏にその起源をもち、上昇流によってその一部が成層圏内に運び込まれたもので、成層圏内に入り凝集等によって個数濃度が減少したものと考えた。一方、成層圏エアロゾル層を構成する0.1< $r/\mu\text{m}$ <1.0のサルフェート粒子は、凝縮核を核として成層圏内の硫黄化合物の凝縮によって大きくなったものと考えた。成層圏において含硫黄化合物気体が酸化され、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ (又は $\text{SO}_3$ )となって凝縮核などを中心核としてエアロゾル粒子の成長に寄与していることは、エアロゾル中のサルフェートの質量濃度の分布からも明らかである。LazrusとGandrud<sup>9)</sup>はサルフェートの質量濃度分布が成層圏内に極大を持ち、その高度は0.15 $\mu\text{m}$ 以上のエアロゾルの分布極大にほぼ一致することを示した。

このように成層圏内では、硫黄化合物が酸化されて $\text{H}_2\text{SO}_4$ あるいはサルフェートとなり成層圏エアロゾル層を形成していると考えられるが、その源として火山爆発により成層圏まで運ばれる $\text{SO}_2$ が主要なもの<sup>10)</sup>と初期の頃は考えられた。しかし、それだけでは火山活動の穏やかな期間にも一様に分布している成層圏エアロゾル層の存在が説明できなかつた。1975年になってHanst

\*CN(condensation nuclei)の訳語として、気象関係の文献では凝結核と訳されることが多いが、ここではエアロゾル関係の文献で比較的良好に用いられる凝縮核とする訳語を用いた。

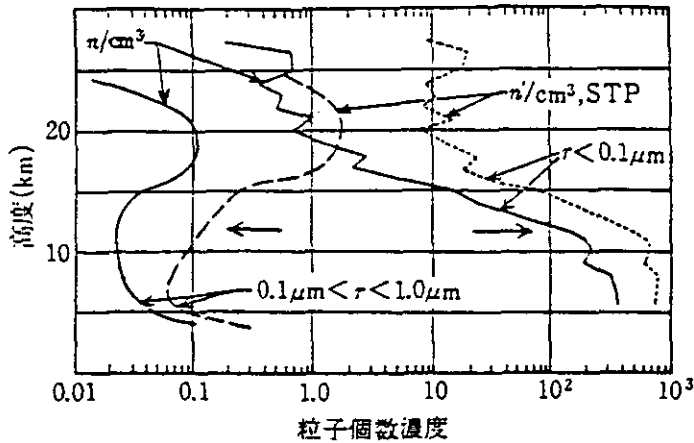


図1 成層圏エアロゾルの個数濃度の高度分布

$n/cm^3$ STP: 地上気圧に補正した  $1\text{ cm}^3$  当たりの粒子個数濃度,

$n/cm^3$ : 各高度における  $1\text{ cm}^3$  当たりの粒子個数濃度,

小野晃文献<sup>8)</sup>より(Jungeら<sup>2)</sup>のデータをもとにした図),

ら<sup>11)</sup>が赤外分光法を用いて対流圏のOCS濃度を  $(2 \sim 3) \times 10^2$  ppt (体積比) と求めたのを受けて, Crutzen<sup>12)</sup>はOCSあるいはCS<sub>2</sub>が成層圏エアロゾルの重要な硫黄源となる可能性のあることを示唆した。その後のOCS, CS<sub>2</sub>濃度の観測データや, 実験室で求められたこれら硫黄化合物とOHラジカルの反応の速度定数や光分解速度定数はこのCrutzenの考え方を支持している。

そこで本文では成層圏エアロゾル生成に直接関与する硫黄化合物(OCS, CS<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>)の成層圏における酸化過程について, 現在までに知られていることを紹介する。Turcoら<sup>7)</sup>によって1982年に成層圏エアロゾルに関する総説が書かれている。ただし, 硫黄化合物の気相反応に関するデータはその後かなり蓄積・改正されたので, 新しいデータを中心に述べる。

## 2 成層圏における主要な硫黄化合物の濃度

大気中に放出される硫黄化合物としては, 生物活動により放出される還元状態硫黄化合物(OCS, CS<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub> (DMS), H<sub>2</sub>Sなど), 火山活動によるもの(主としてSO<sub>2</sub>), 及び人為起源によるSO<sub>2</sub>が主なものである。環境における硫黄循環を理解する上でこれらの放出量の見積もりは重要であり, 多くの研究者によって見積もられているが, 表1に最近Möller<sup>13)</sup>によって報告されたものを示す。表中,  $C_0$ ,  $\tau$ ,  $h$ ,  $F$ は各々, 気体の表層大気中での濃度, 大気中での滞留時間, 侵入深度(濃度を  $C_0$ 一定としたときの各化合物の到達し得る高度;  $h = \frac{1}{C_0} \int_0^\infty c(z) dz$ ,  $c(z)$ は高度  $Z$ における濃度), 単位面積・単位時間当たりの物質放出量, を示す。最後の欄には, 各成分の全地球における年間当たりの全放出量を示している。硫黄の大気中への放出に最も寄与の大きいのはSO<sub>2</sub>であり, OCSの寄与はこれに比べて小さい。しかし, 大気中での寿命はSO<sub>2</sub>に

表1 地球から放出される硫黄の量の見積もり

	$c_0$ ( $\mu\text{gSm}^{-3}$ )	$\tau$ (day)	$h$ ( $10^3\text{m}$ )	$F$ ( $\text{gSm}^{-2}\text{y}^{-1}$ )	( $\text{TgSy}^{-1}$ )
OCS	0.75	1500-2500	18	0.002-0.003	1-1.7
CS <sub>2</sub>	0.08	15-60	14	0.007-0.027	3.5-14
DMS	0.04	$\leq 0.5$	1	0.03	$\geq 15$
H <sub>2</sub> S	0.05-0.1	0.5	1	0.036-0.073	19-38
SO <sub>2</sub>	0.35	1	1	—	65
SO <sub>2backgr</sub>	0.15	10	20	—	56
SO <sub>2anthr</sub>	5/0.5§	1	1	—	76§

\* Möllerによる<sup>19)</sup>

§ 濃度は各々北米及びヨーロッパ大陸における値とその他残りの大陸における値、放出量は各々に対して55と21TgSy<sup>-1</sup>.

比べてOCSの方が3けた程大きい(主としてOHラジカルとの反応速度定数の差<sup>14)</sup>による)。その結果侵入深度( $h/\text{km}$ )はOCSで18km, SO<sub>2</sub>で1kmとなり, SO<sub>2</sub>は全放出量が多いものの大部分が対流圏で反応してしまうことを示している。なお, SO<sub>2backgr</sub>とされているものは火山活動により放出されるSO<sub>2</sub>のほか, 他の硫黄化合物が大気中での移流・拡散の間に酸化されて反応生成物として生ずるSO<sub>2</sub>の分が含まれており, その侵入深度は大きくなっている。

図2は対流圏から下部成層圏にかけてのOCSとSO<sub>2</sub>濃度の観測データと, OCSの紫外光吸収帯の長波長端が各々350あるいは312.5nmとしたときのTurcoらによる化学反応-移流モデル計算の結果を比較したものである<sup>15)</sup>。OCSの濃度は対流圏で約0.5ppbvで一定の値を示し, 成層圏に入って急激にその濃度が低下する。これは後でみるように成層圏に入って紫外光による光分解を受けるためである。一方, SO<sub>2</sub>は対流圏において高度とともに濃度が減少する傾向が認められ, 上で述べたように主にOHラジカルとの反応により気相より除去されていることを示す。したがって, 地上におけるOCSの低い放出量にもかかわらず, 圏界面付近での濃度はSO<sub>2</sub>の約10倍程度となり, 成層圏に硫黄を運ぶ物質としてはOCSが最も重要であることがわかる。CS<sub>2</sub>の環境濃度については, 1977年のSandallsとPenkettによるHarwell(England)での測定値70~370pptv<sup>16)</sup>, 汚染地域から離れた地上での濃度~30pptv<sup>17)</sup>, 対流圏内自由大気中での濃度~3pptv<sup>18)</sup>が報告されている。また, Innら<sup>19)</sup>は成層圏硫黄化合物のガスクロ測定の中でCS<sub>2</sub>に由来すると考えられるピークを高度15kmの全試料中に見いだした。このピークがCS<sub>2</sub>によるものとするCS<sub>2</sub>濃度の上限値として約1pptvに相当すると報告している。なおこのピークはより高高度の試料には見いだされなかったことも報告している。

図3は, Turcoら<sup>20)</sup>が上でみた硫黄化合物の環境濃度を用いて, 縦方向の渦拡散を対流圏から成層圏にわたって仮定した一次元モデル<sup>21)</sup>で計算したときの各硫黄化合物の物質移動量を高度に対してプロットしたものである。ただし, このCS<sub>2</sub>移動量はSandallsとPenkettによる測定値<sup>16)</sup>の最小値70pptvを対流圏上部における濃度に採用しており, Turcoらが後に述べている<sup>2)</sup>ようにInnら

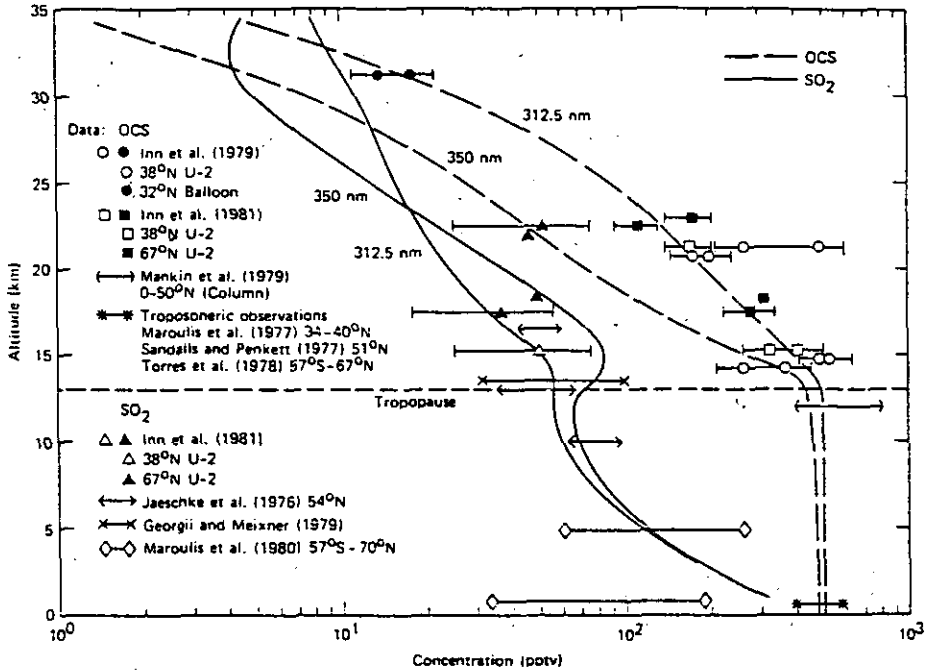


図2 OCSとSO<sub>2</sub>濃度の実測値及びモデル計算<sup>21)</sup>による予想値の比較

Innらの実測値の高度は対流圏界面からの高度を用いて13kmの圏界面高度に合わせ直したものの、予想値に付けられている波長はOCSの吸収の長波長端を示す、277nmからこの波長まで $10^{-22}$  cm<sup>2</sup> molecule<sup>-1</sup>(一定)と仮定、他の短波長部の吸収断面積は、図4に示されたとおり、Turcoら<sup>15)</sup>より。

のデータ<sup>19)</sup>(圏界面付近で< 1 pptv)をもとにすると約1/100程度になるべきものと思われる。

### 3 硫黄化合物の反応

図3でみたように成層圏に入り込んだ硫黄化合物は最終的にH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>またはサルフェートにまで酸化され、エアロゾルとして対流圏に落ちてゆく。これらの過程の大部分は下部成層圏において起こっており、ここでは硫黄化合物の気相化学反応の中で酸化過程として重要と思われるものを取りあげる。成層圏における酸化速度あるいは酸化の主経路を知るためには、反応相手となる物質の成層圏での濃度をしておく必要がある。表2に、主要な酸化性大気構成成分の下部成層圏における代表的な濃度と大気温度を示した。

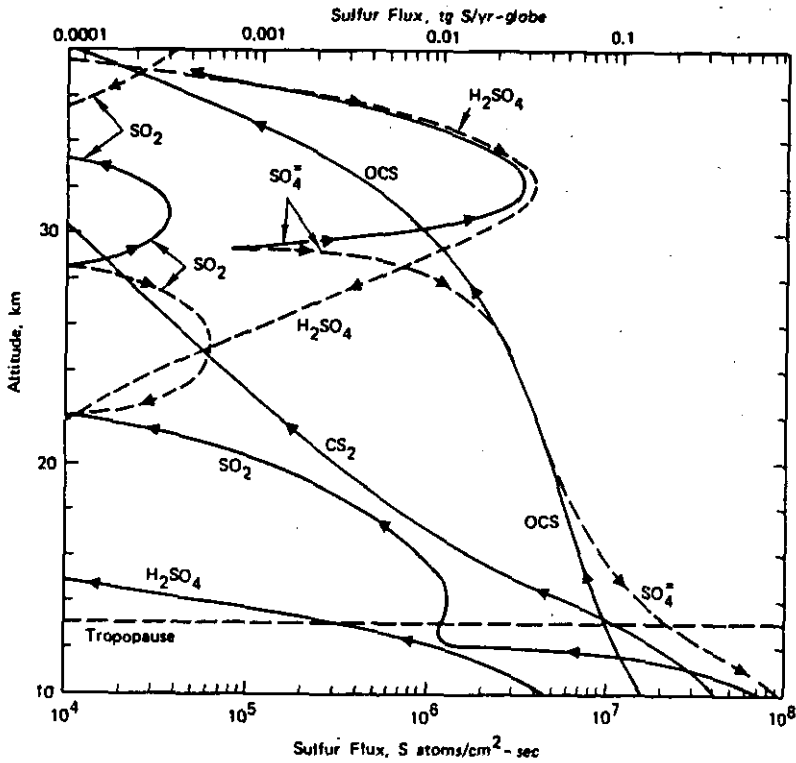


図3 一次元モデル<sup>21)</sup>で見積もられた成層圏における硫黄の物質移動の様子。実線は上向き、点線は下向きの物質移動を示す。CS<sub>2</sub> flux は恐らく1けた以上高く見積もられている<sup>2)</sup>(本文参照), Turco ら<sup>20)</sup>より。

表2 下部成層圏における主な酸化性成分の代表的な濃度<sup>1)</sup>と温度

高度/km	T/K <sup>2)</sup>	[O <sub>2</sub> ] <sup>3)</sup> /10 <sup>27</sup>	[O <sub>3</sub> ] <sup>3)</sup> /10 <sup>12</sup>	[O( <sup>3</sup> P)] <sup>3)</sup> /10 <sup>5</sup>	[NO <sub>2</sub> ] <sup>4)</sup> /10 <sup>9</sup>	[OH] <sup>5)</sup> /10 <sup>6</sup>	[HO <sub>2</sub> ] <sup>5)</sup> /10 <sup>7</sup>
10	220	17	1.0	0.13	1.3	0.3~1	3~5
15	215	8.1	1.1	0.55	1.8	0.3~1	0.7~4
20	220	3.6	2.9	9.4	1.8	0.7~2	0.4~6
25	225	1.6	3.2	67	1.6	2~3	1~7
35	240	0.35	2.0	2400	1.4	~15	2~4

1) 単位: molecule cm<sup>-3</sup>,  
 2) Brasseur and Solomon<sup>22)</sup> 図3.1より,  
 3) 文献21)表5.1より,  
 4) 文献21)図5.39より,  
 5) 文献21)図4及び文献22)図5.31より。

### 3.1 OCS

硫黄を成層圏に運び込む最も重要な物質である。OCSは図4<sup>15)</sup>にみるような連続吸収帯を近紫外域に持ち、この領域の光吸収によりCOとSを与える。

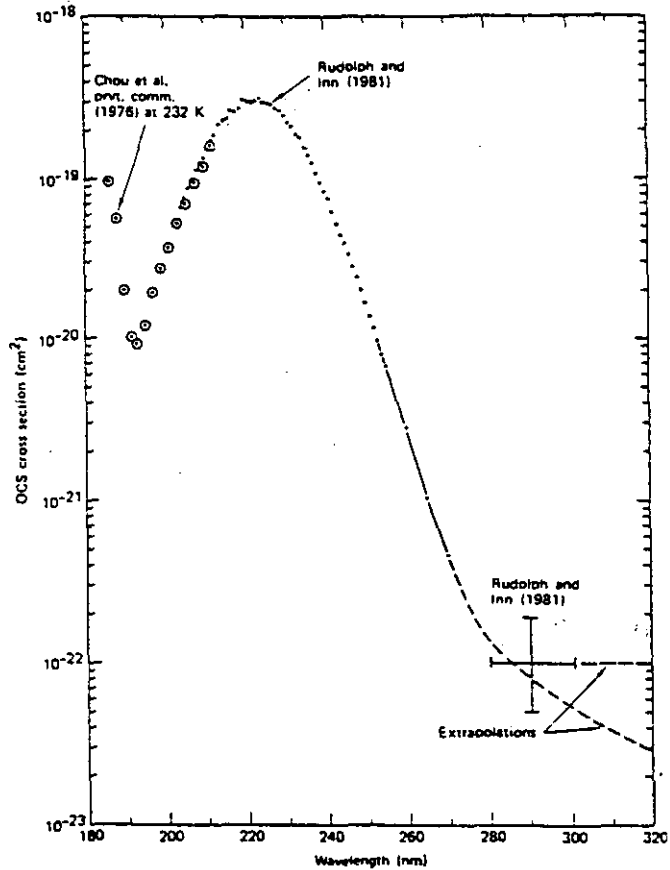


図4 OCSの紫外線吸収断面積(Turcoら<sup>15)</sup>より)



(1)の量子収率は吸収帯全体を平均して約0.72とTurcoら<sup>15)</sup>は見積もった。Turcoら<sup>15)</sup>は図4に示したRudolphとInn<sup>23)</sup>の290nmでの吸光係数を用いて、270nmより長波長側でOCSの吸収断面積を $10^{-22} \text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ 一定とし、いくつかのカットオフ波長までの吸収を仮定してOCSの光分解速度を見積もった(図5)。図5に見られるようにOCSの光分解速度は長波長端がどこまで延びているか、またその吸収断面積(たとえ値が小さくても)に大きく影響される。彼らはこの結果を彼らの一次元モデル<sup>21)</sup>と組み合わせOCS濃度を計算し、観測データと比較している(図2)。この図からみる限り、312.5nmまで吸収が延びているとした計算が比較的よくOCSの高度分布を説明する。しかし、これに対してMolinaら<sup>24)</sup>は300nm付近の長波長端を詳しく調べ吸収が $10^{-24} \text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ 以下に落ちることを報告している。彼らは300nmで $5 \times 10^{-25} \text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ という値をもつ吸収断面積が300nmより長波長側では連続吸収帯で通常みられるよう



に指数関数的に小さくなっていくと仮定して対流圏におけるOCSの光分解速度定数を約 $10^{-10}\text{s}^{-1}$ と見積もった。この値は、図5ではむしろ302.5nmのカットオフの場合に近い。

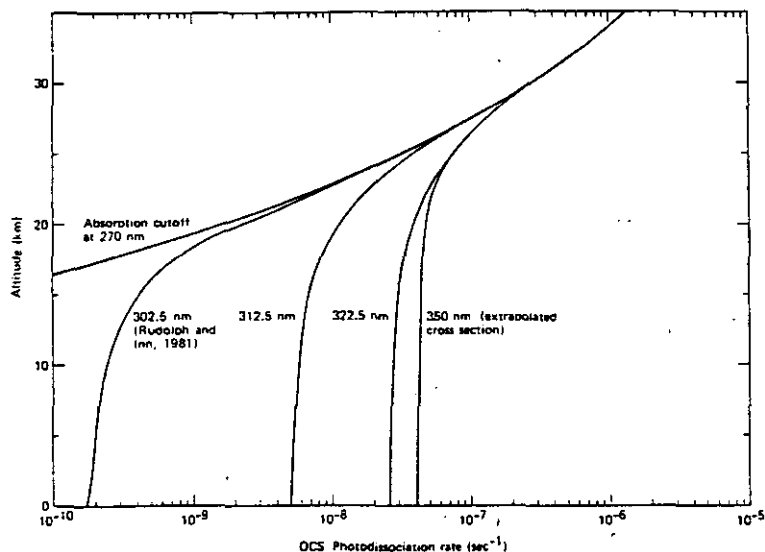


図5 OSCの吸収の長波長端を変えたときの成層圏及び対流圏におけるOSCの光分解速度定数(全地球平均)の変化

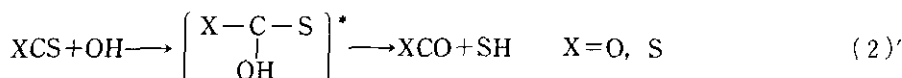
光分解量子収率は全領域にわたって0.72(一定)とする。302.5, 312.5, 322.5nmの場合277.5nmから仮定した各長波長端までの吸収断面積を $10^{-22}\text{cm}^2\text{ molecule}^{-1}$ (一定)と仮定。270nmの場合は図4の測定値を用いて270nmをカットオフ波長とする。350nmの場合図4で示した外挿曲線を350nmまで延ばしたもの、Tumcoら<sup>15)</sup>より。

OCSの酸化開始過程として光分解の他にOH及びO原子との反応が知られている。



反応(2)の速度定数( $k_2$ )についてLeuとSmith<sup>25)</sup>は $(1.3 \pm 0.3) \times 10^{-12} \exp(-2300 \pm 100/T)$  molecule<sup>-1</sup>cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>(温度300~520K)を求めている。これから得られる298Kでの速度定数 $5.8 \times 10^{-16}$  molecule<sup>-1</sup>cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>はRavishankaraら<sup>26)</sup>の求めた値 $(8.8 \pm 1.0) \times 10^{-15}$ (298K)よりも一けた以上小さい。NASA panel<sup>14)</sup>はLeuとSmithのデータとFriedlら(未発表)のデータを用いて $k_2 = 3.9 \times 10^{-13} \exp(-1780 \pm 500/T)$ を推奨値として採用している。この反応の生成物に関して、Kurylo<sup>27)</sup>はOHとOCSの付加体を経てSHを生成する機構を提唱した。KuryloとLaufer<sup>28)</sup>は<sup>18</sup>OHとCO<sub>2</sub>又はCOとの反応でO原子の交換が起こり、<sup>18</sup>OCO、C<sup>18</sup>Oの生成することを質量分析法で確認し、実際にカルボニル化合物とOHの反応においては付加体を経て水素の移動が起こること

を示した。OCSの場合にもOH-OCS付加体を経てOとSの交換が起き、SHの生成することが期待される。



LeuとSmith<sup>25)</sup>は質量分析法を用いてOH+OCSの反応生成物の中にSHを見いだした。これらの結果は反応(2)の一次生成物としてSH+CO<sub>2</sub>が存在することを示しているが、その収率はわかっていない。また後でみるようにCS<sub>2</sub>+OHの反応ではその速度定数にO<sub>2</sub>濃度依存性のあることが知られており、このO<sub>2</sub>効果はOH-CS<sub>2</sub>付加体とO<sub>2</sub>の反応によるものと考えられている。したがってk<sub>2</sub>についてもO<sub>2</sub>効果の存在することが考えられるが、この点についてはまだ調べられていない。

OCS+O(<sup>3</sup>P)の反応速度定数k<sub>3</sub>は最近のデータとしてWeiとTimmons<sup>29)</sup>、Manningら<sup>30)</sup>及びYoshidaとSaito<sup>31)</sup>によるものがありよい一致を示している。WeiとTimmons<sup>29)</sup>は温度依存も調べており得られた結果は $(2.0 \pm 0.3) \times 10^{-11} \exp(-2140 \pm 40/T) \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  (239~404K)である。Hsuら<sup>32)</sup>は、COレーザー共鳴吸収法を用いて反応生成物であるCOの振動分布を求め、その結果から反応は引き抜きにより起こると結論している。

以上のデータから成層圏内におけるOCSの消滅過程を見積もってみる。反応(1)によるOCSの消滅速度は、図4から判断して吸収の長波長端を312.5nmとする仮定を採用すると図5から15kmの高度で $\sim 7 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ となる。Molinaら<sup>24)</sup>のデータを採用すると、図5ではむしろ302.5nmの場合に近くなることを先にみたので、15kmにおける速度として約 $4 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ という値を得る。一方、反応(2)、(3)の高度15kmにおける速度定数は表2の温度を用いてk<sub>2</sub>(15km)= $9.9 \times 10^{-16}$ 、k<sub>3</sub>(15km)= $9.5 \times 10^{-16} \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ となる。15kmでの代表的なOH、O濃度(表2)を用いると反応(2)、(3)によるOCSの消滅速度は各々 $(3.0 \sim 9.9) \times 10^{-11}$ 、 $5.2 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ となる。したがって15km付近ではOCSの消滅過程として反応(1)が70~80%を占め(Molinaら<sup>24)</sup>のデータによる $\sim 4 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ で計算)、OHによる反応(2)が20~10%、O原子による反応(3)が10%程度と見積もることができる。高度が上昇するにつれて光分解速度が速くなっていくが、O(<sup>3</sup>P)の濃度も急激に増加し、反応(3)の寄与が高度と共に大きくなっていく。

### 3.2 CS<sub>2</sub>

成層圏内にまで入り込んでくるCS<sub>2</sub>の量はOCSに比べてかなり少ない(約1/100程度であろう)と考えられる。反応として次のものが重要である。





反応(4)で生成する $\text{CS}_2^*$ ( $\text{CS}_2$ の励起状態)は $\text{O}_2$ との反応について次のものが考えられる。



(4'b)は $\text{O}_2$ による脱励起である。(4'a)の反応について、WoodとHeiklen<sup>39)</sup>は $\text{CS}_2/\text{O}_2$ に照射( $\lambda=313\text{nm}$ )を行い、その反応生成物の分析から(4'a)/(4'b) $\approx 0.05$ の値を得た。一方、 $\text{N}_2$ によっても $\text{CS}_2^*$ は脱励起するので、大気中における(4'a)の量子収率は約0.01と見積もられる。この値を用いてWineら<sup>34)</sup>は $\text{CS}_2$ の吸収断面積から $\text{CS}_2$ の大気中での寿命を見積もった。彼らの方法に従えば10kmにおける $\text{CS}_2$ の光吸収に伴う分解速度を約 $9 \times 10^{-7}\%^{-1}$ と見積もることができ

る。反応(5)のうち、二次反応の速度成分は小さく( $< 1.5 \times 10^{-15} \text{molecule}^{-1} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ , 297K<sup>35)</sup>)、反応生成物は $\text{OCS} + \text{SH}$ であると考えられている<sup>14,36)</sup>。一方、Jonesら<sup>37)</sup>及びBarnesら<sup>38)</sup>はこの反応の速度が $\text{O}_2$ の存在で非常に加速されることと、反応生成物が $\text{SO}_2 + \text{OCS}$ である<sup>38)</sup>ことを見いだした。これはこの反応が



で進行していることを示している。またBarnesら<sup>38)</sup>は反応速度(全圧700Torr一定)の温度依存を調べた。その結果は活性化エネルギーがMの組成( $\text{N}_2 : \text{O}_2$ 比)に依存していることを示している。これらのデータからNASA Panel<sup>14)</sup>は反応(5)の速度定数として $k_5 = 2.0 \times 10^{-18} [\exp(2200 \pm 500/T)] \times P(\text{Torr}) \text{molecule}^{-1} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ を大気中298K以下の場合の推奨値として採用している。

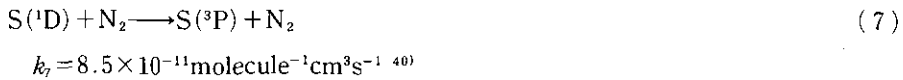
反応(6)の速度定数の測定は最近のものとしてWeiとTimmons<sup>29)</sup>及びGrahamとGutman<sup>39)</sup>のものがある。得られた結果は前者が $k_6 = (2.8 \pm 0.4) \times 10^{-11} \exp(-650 \pm 35/T) \text{molecule}^{-1} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ (218~293K)で、後者はより高温領域まで温度変化を調べ(249~500K)、295Kでの速度定数は $(4.1 \pm 0.2) \times 10^{-12}$ で、前者の値より10%ほど全体に高い値を示している。また彼らは質量分析法により反応中の $\Delta \text{OCS} / \Delta \text{CS}_2$ から(6b)/(6)の分岐比を求めた。値は0.098(249K)から0.081(500K)と温度の上昇に伴って値が小さくなっている。またHsuらは(6)の反応で $\text{CO} + \text{S}_2$ を与える経路が298Kで1.4%あることを報告している<sup>32)</sup>。

上で述べた $k_5$ ,  $k_6$ の値を用いて15kmのところでの $\text{CS}_2$ の消失速度を計算すると、反応(5)では $(2 \sim 5) \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ ( $P=90\text{Torr}$ として計算)、反応(6)で約 $8 \times 10^{-8} \text{s}^{-1}$ となりOHラジカルとの反応による消失が大きい。ただし対流圏における $\text{CS}_2$ の寿命が約5日程度(主にOHラジカルによる反応で消失)と見積もられるので、大気中に放出される $\text{CS}_2$ は大部分が対流圏で反応してしまい、

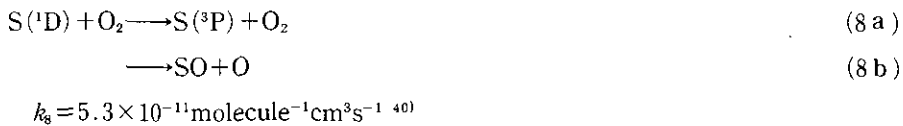
直接CS<sub>2</sub>の形で成層圏に入り込んでくる硫黄の量は少ない。しかし、OHラジカルとの反応(5'a), (5'b)によりOCSが反応生成物となるので、表1にみられた大量のCS<sub>2</sub>の大气中への放出はOCSに形を変えて成層圏の硫黄の源となっている。

### 3.3 S

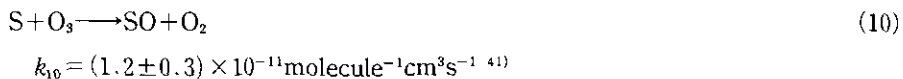
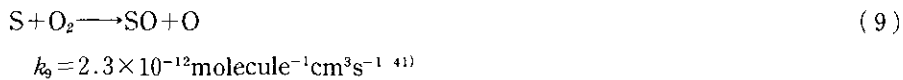
成層圏におけるS原子源の最大のもはOCSの光分解(反応(1))によるものである。反応(1)で生成するSは励起状態S(<sup>1</sup>D)のもの収率が約0.7と多いがN<sub>2</sub>により容易に脱励起する。



一方、S(<sup>1</sup>D)とO<sub>2</sub>との反応の速度定数も測定されているが、この過程は脱励起と化学反応の両方が混ざっていると思われる。



基底状態のS(<sup>3</sup>P)の反応としては



k<sub>9</sub>についてはほとんど温度依存性がないことがわかっている。k<sub>10</sub>は298Kでのデータがあるだけだが、この反応も活性化エネルギーがほとんどゼロで、k<sub>10</sub>に温度依存性はないと考えられる。

k<sub>9</sub>とk<sub>10</sub>の比と成層圏におけるO<sub>2</sub>:O<sub>3</sub>の比を考えるとSの消失はほぼ100%反応(9)で進行していると考えて良い。

### 3.4 CS

CSはCS<sub>2</sub>の反応(4'a)と(6a)から生成する。反応はO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, Oとの反応が調べられている。



$$k_{11a} = 2.5 \times 10^{-16} \exp(-1850/T) \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ (71,42)}$$

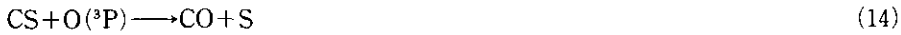
$$k_{11a}/k_{11b} = 1.2^{(43)}, > 10^{(42)}$$



$$k_{12} = (3.0 \pm 0.4) \times 10^{-16} \text{molecule}^{-1} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}, 298\text{K}^{44)}$$



$$k_{13} = (7.6 \pm 1.1) \times 10^{-17} \text{molecule}^{-1} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}, 298\text{K}^{44)}$$



$$k_{14} = (2.6 \pm 0.4) \times 10^{-10} \exp(-760 \pm 140/T) \text{molecule}^{-1} \text{cm}^3 \text{s}^{-1} \quad 45)$$

Turcoら<sup>7)</sup>は反応(11a)に関してRichardsonの293及び495Kにおける $k_{11a}$ の二つの値からアレニウスパラメーターを計算している。最近Blackら<sup>44)</sup>は298Kにおける $k_{11}$ として $(2.9 \pm 0.4) \times 10^{-19}$ の値を報告しており、この値はRichardsonの293Kにおける $k_{11a}$ の値 $((4.5 \pm 1.7 \times 10^{-19})$ に近い値を示している。ただし、NASA Panel<sup>14)</sup>はRichardsonのデータから求められた活性化エネルギー約1860Kを用いたときに得られるアレニウスのA-factorがこの種の反応としては異常に小さいことを指摘している。Richardsonは<sup>42)</sup>反応(11b)を経て生成するSO<sub>2</sub>の量をOCSの生成量と比較して、 $k_{11a}/k_{11b}$ の比が10倍以上であるとしたのに対してWoodとHeicklenはCS<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>混合気体の燃焼により生じた[CO]/[OCS]の濃度をガスクロで分析することにより $k_{11a}/k_{11b}$ の値が1.2と求められたことを報告している。

反応(12)、(13)に関してはBlackら<sup>44)</sup>による298Kでのデータがあるだけである。

反応(14)の速度定数はLilenfeldとRichardson<sup>45)</sup>によって150~300Kという低温で求められたデータであるが、室温付近の値はそれまでに実験的に求められていた値<sup>46)</sup>と良い一致を示す。

これらのデータから成層圏15kmにおけるCSの主な消失経路を見積もると、反応(11a)の速度定数が $4.6 \times 10^{-20} \text{molecule}^{-1} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ (215K)と極めて小さいものの、O<sub>2</sub>濃度が $8.1 \times 10^{17} \text{molecule cm}^{-3}$ と大きいことから、消失速度は $3.7 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ となる。これに次いで寄与が大きいO<sub>3</sub>についてみると反応(12)は少なくとも正の活性化エネルギーを持つと考えられるから $k_{12}$ (215K) <  $k_{12}$ (298K)となると期待される。したがって15kmにおけるO<sub>3</sub>によるCSの消失速度は $3 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 以下となり、O<sub>2</sub>によるものの1/100以下の寄与しかない。反応(11)に関してはその温度依存性及び(11a)/(11b)の分岐比に不確定な要素が大きいので今後の研究が必要である。

### 3.5 SH

SHは対流圏においてはH<sub>2</sub>Sの酸化過程の中の重要な中間体であるが成層圏においても3.1、3.2でみてきたようにXCS(X=O, S)のOHによる酸化過程で生成してくる重要な中間体である。反応はO<sub>2</sub><sup>47,49)</sup>、O<sub>3</sub><sup>49)</sup>、NO<sub>2</sub><sup>48,49)</sup>、NO<sup>47,48,50)</sup>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>49)</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>47)</sup>、との反応速度定数について最近データが集まってきた。



$$k_{15} < 1 \times 10^{-17} \text{molecule}^{-1} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}, 298\text{K}^{49)}$$



$$k_{16} = (3.2 \pm 1.0) \times 10^{-12} \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, 298\text{K}^{49)}$$



$$k_{17} = (3.5 \pm 0.4) \times 10^{-11} \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, 298\text{K}^{48)}$$



$$k_{18} = 10^{-(24.43 \pm 0.94)} T^{-(2.48 \pm 0.36)} \text{ molecule}^{-2} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1} \quad \text{M} = \text{N}_2, 250 \sim 445\text{K}^{50)}$$

$k_{15}$  に対して採用した上限値はFriedlら<sup>49)</sup>のデータを採用したものである。他のグループもこの反応を調べ、各々異なる上限値 ( $3.2 \times 10^{-15}$ <sup>47)</sup>,  $4 \times 10^{-17}$ <sup>48)</sup> at 298K) を報告している。反応生成物としては唯一の発熱反応の経路  $\rightarrow \text{SO} + \text{OH}$ ,  $\Delta H \sim 23 \text{ kcal/mol}$ , 300K が考えられている。

反応(16)に対してFriedlら<sup>49)</sup>は活性錯合体系論を使って活性化エネルギーを見積もっている。彼らはHS-O<sub>3</sub>のopen-chainの錯合体を想定し、Bensonのgroup additivity methodを用いて活性化エントロピーを求め、この反応のA-factorとして  $3 \times 10^{-12} \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  を得た。このことは活性化エネルギーがほぼゼロであることに対応する。また類似反応の  $\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$ ,  $\text{Br} + \text{O}_3 \rightarrow \text{BrO} + \text{O}_2$  と同程度のA-factor (各々,  $2.8 \times 10^{-11}$ ,  $1.4 \times 10^{-11}$ <sup>14)</sup>) を持つと仮定すると彼らも述べているように約1 kcal/mol程度の活性化エネルギーを有することになる。

反応(17)はSHの同族体OHでは  $\text{OH} + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{HONO}_2$  の付加反応であることが知られている。しかしBlack<sup>48)</sup>は第3体のHe圧力を28.5から300Torrまで変化させても反応速度が変化しないことを報告している。またこの結果から  $\text{SH} + \text{NO}_2 + \text{He} \rightarrow \text{HSNO}_2 + \text{He}$  の速度定数の上限値を  $7 \times 10^{-31} \text{ molecule}^{-2} \text{ cm}^6 \text{ s}^{-1}$  と設定している。反応生成物は確認されていないが、付加反応生成物HSNO<sub>2</sub>以外ではHSO+NOが最も発熱量の大きい ( $-22 \text{ kcal/mol}$ , 300K) 反応経路である。また活性化エネルギーは速度定数の大きさから判断してO<sub>3</sub>の場合同様ゼロから極めて小さい値 (1 kcal/mol以下) と考えられる。Friedlら<sup>49)</sup>の値  $(3.0 \pm 0.8) \times 10^{-11} \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , 298K はBlackの値とよい一致を示している。

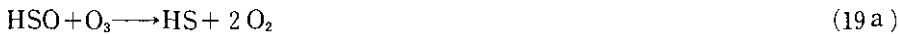
Tieeら<sup>47)</sup>はSH+NOの反応について二次反応で彼らのデータを処理して、速度定数として  $5.6 \times 10^{-13} \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  (室温) を報告している。Blackら<sup>50)</sup>のデータは明らかにSH+NOの速度の第3体濃度依存性を示しており、また反応生成物として付加反応生成物HSNO以外に考えにくいことからこの反応は三次反応と考えられる。

高度15kmにおける各反応によるHSの消失速度をみると、O<sub>2</sub>:  $< 8 \text{ s}^{-1}$ , O<sub>3</sub>:  $2 \sim 3.5 \text{ s}^{-1}$ , NO<sub>2</sub>:  $6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ , NO:  $\sim 3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (ただし、大気密度  $4 \times 10^{18} \text{ molecule cm}^{-3}$ , [NO] =  $1 \times 10^9 \text{ molecule cm}^{-3}$ , O<sub>2</sub>はN<sub>2</sub>と同じ第3体としての効率をもつと仮定) となる。これらで明らかのように、O<sub>3</sub>による消失が他のNO, NO<sub>2</sub>よりもかなり大きい。O<sub>2</sub>の上限値  $8 \text{ s}^{-1}$  は298Kでの  $k_{15}$  の上限値をそのまま用いてあるが、反応(15)の活性化エネルギーは大きいと考えられるので215Kにおける  $k_{15}$  の値は  $1 \times 10^{-17}$  よりさらに小さいものと思われる。しかし、SHの消失過程

を明らかにするためには $O_2$ との反応の速度定数(温度依存性も含めて)とその反応生成物、及び $k_{16}$ の温度依存性がさらに詳細に研究される必要がある。

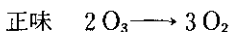
### 3.6 HSO

HSOは $SH+O_3$ または $NO_2$ の反応で生成する。HSOの反応については $O_3$ との反応の速度定数に関してFriedlら<sup>49)</sup>の見積もりがあるだけである。



$$k_{19} = (1.0 \pm 0.4) \times 10^{-13} \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, 298K^{49)}$$

彼らは、HSの反応を放電流通法(DF)-レーザー誘起蛍光法(LIF)でHSをモニターすることにより調べた。HS+ $O_3$ の実験において、 $O_3$ の濃度が高いとき反応時間の長いところでHSの再生が観測された。これを彼らは生成物であるHSOと $O_3$ の反応によるものと考え、HSの定常状態濃度から $k_{19}$ の値を見積もった。またHSの指数関数的減少からのズレを反応(19)を含めた反応系で $k_{19}$ をパラメーターとして計算し、 $k_{19}$ の値を見積もった。彼らの実験では $H_2S$ をHSの源に使っていたために反応(19b)でできるOHと $H_2S$ の反応によってもHSの再生する可能性があったため、彼らはこの反応経路について考察を行った。OHの定常状態濃度が彼らの検出手段で十分検出できるだけの実験条件下においてもOHのシグナルがみられなかったこと、またSDに替えた実験において、もし反応が(19b)で進行するとした場合に期待される同位体効果が $k_{19}$ の値に出なかったことから反応は(19a)で進行すると結論した。彼らの言うように反応が(19a)で進行するとすれば反応(16)との組み合わせによりHS-HSOをキャリアとする $O_3$ 分解のサイクルができることになる<sup>49)</sup>。



$k_{16}$ 及び $k_{19a}$ の値をよく知られている他の $O_3$ 分解サイクルOH-HO<sub>2</sub>, Cl-ClO, Br-BrOの各反応速度定数<sup>14)</sup>と比較するとHS-HSOサイクルの方がはるかに大きい速度定数を持っていることがわかる。したがって、HS、HSOと $O_3$ の反応は単に成層圏エアロゾル生成に至る硫黄化合物の酸化過程として重要であるばかりでなく、成層圏オゾンの濃度を決めている要素として重要となる。

いまだ反応速度に関するデータはないが、HSOの消滅過程として $O_2$ との反応が考えられる。



考えられる反応生成物としては $\text{HO}_2 + \text{SO}$ であるが、最近見積もられた $\text{HSO}$ の標準生成エンタルピー $-1.4 \pm 1.9 \text{ kcal/mol}^{51)}$ を用いると反応(20)は約 $6 \pm 2 \text{ kcal/mol}$ だけ吸熱的となる。この反応が下部成層圏(例えば15km)で反応(19)と競争する条件を見積もると、表2に示した $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ の濃度から $k_{20}(215\text{K}) = 1 \times 10^{-8} k_{19}(215\text{K})$ 程度の値であれば競争し得ることになる。 $k_{19}$ 、 $k_{20}$ の温度依存性についての知見は得られていないが、もし仮に同程度の活性化エネルギーを有するものと仮定すると、298Kでの $k_{19}$ に対して見積もられた値から上の競争条件は $k_{20} \sim 1 \times 10^{-19} \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 、298Kに相当する。

もう一つ表2のデータから特に30km以上のところで重要になる可能性のある反応として $\text{O}(^3\text{P})$ との反応がある。



$\text{HSO}$ の標準生成エンタルピーとして $-1.4 \pm 1.9 \text{ kcal/mol}^{51)}$ を使うと反応(21a)、(21b)の反応熱は各々 $-47 \pm 2$ 、 $-24 \pm 2 \text{ kcal/mol}$ となりいずれも発熱反応である。ラジカル-ラジカル反応であること、類似反応 $\text{HO}_2 + \text{O}$ の速度定数が $3.0 \times 10^{-11} \exp(+200 \pm 200/T) \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ である<sup>14)</sup>ことから考えて $k_{21}$ の値は $10^{-10} \sim 10^{-11}$ の間にあると思われる。この反応の活性化エネルギーはゼロか負であること、 $k_{19}$ は恐らく正の活性化エネルギーを持つことを考えると反応(21)は35kmで反応(19)と同程度の速度となる。

$\text{HSO}$ に関する今後の課題としては反応(19)の温度依存性と反応経路の確認、及び $k_{20}$ 、 $k_{21}$ の測定、 $k_{21a}/k_{21b}$ の比の決定が必要である。 $\text{HSO}$ は大気中に放出される硫黄化合物のうちでもその放出量の多い $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CS}_2$ 、 $\text{OCS}$ の大気酸化過程で主要な反応経路の中間体となることから、これら反応要素の解明は緊急の課題の一つである。

### 3.7 SO

成層圏における $\text{SO}$ 源として重要なものは、反応(9)、(11b)、(15)、(20)、(21a)などが考えられる。ただし(9)以外はいずれもデータがまだない。

調べられている反応の中で重要なものとして $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_2$ が挙げられる。



$$k_{22} = (2.4_{-0.9}^{+2.6}) \times 10^{-13} \exp(-2370_{-258}^{+208}/T) \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, 230 \sim 420\text{K}^{52)}$$



$$k_{23} = (4.8_{-0.8}^{+1.6}) \times 10^{-12} \exp(-1170_{-120}^{+80}/T) \text{ molecule}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, 230 \sim 420\text{K}^{52)}$$





$$k_{24} = (1.48 \pm 0.20) \times 10^{-11} \text{molecule}^{-1} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}, 298\text{K}^{53)}$$

$k_{22}$ に関する古いデータ<sup>41)</sup>の間の一致は極めて悪い。反応が遅いために高温(440K以上)で実験がなされていたためと考えられる。BreckenridgeとMiller<sup>54)</sup>が初めて $k_{22}$ を室温で測定し、 $k_{22} < 8 \times 10^{-17} \text{molecule}^{-1} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ , 297Kの上限値を得た。この値はBlackら<sup>52)</sup>の求めたアレニウス式から求められる297Kでの値とよく一致する。

Blackら<sup>52)</sup>の求めた $k_{23}$ はHalsteadとThrush<sup>55)</sup>によって求められた値 $(2.5 \pm 0.3) \times 10^{-12} \exp(-1060 \pm 200/T)$ (温度223~303K)と良い一致を示す。

$k_{24}$ の温度依存についてのデータはないが、温度依存性があっても極めて小さい(活性化エネルギー1 kcal/mol以下)とみなしてよい。

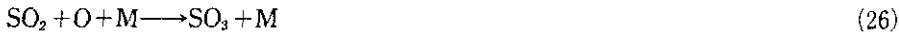
15kmにおけるSOの消滅速度は各反応について $\text{O}_2: 3 \text{ s}^{-1}$ ,  $\text{O}_3: 2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $\text{NO}_2: 3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ と計算される。 $\text{O}_3$ と $\text{NO}_2$ で各々約1%ほどの寄与で大部分は $\text{O}_2$ との反応で消滅する。

### 3.8 SO<sub>2</sub>

SO<sub>2</sub>は図3でみたように対流圏から移流拡散によって成層圏に入り込んでくるものの他に、これまでみてきた成層圏における一連の硫黄化合物酸化過程でも最終的に生成する。成層圏でのSO<sub>2</sub>の反応として考慮しなければならないものは以下のものである。



$k_{25}$ : 本文参照



$$k_{26} = 3.4 \times 10^{-32} \exp(-1130/T) \text{molecule}^{-2} \text{cm}^6 \text{s}^{-1} \quad \text{M} = \text{N}_2, 220 \sim 353\text{K}^{41)}$$



$$k_{27} = 1.9 \times 10^{-11} \text{s}^{-1} \text{at } 15\text{km}, 2.8 \times 10^{-7} \text{s}^{-1} \text{at } 30\text{km}^{21)}$$

反応(25)について現在のところ最も広範な条件一殊に下部成層圏に近い条件を含む一にわたって詳細なデータを与えるものとしてWineら<sup>56)</sup>の報告がある。彼らはせん光分解(FP)-共鳴蛍光(RF)法を用いてOHラジカルの減衰をみることにより $k_{25}$ を求めた。反応温度260~420K, 全圧13~696Torr, 第3体としてHe, Ar, N<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub>を用いている。得られた結果は、

$$k_{25}^{\text{II}} = k(\text{M}, T) = \frac{k_0(T) [\text{M}]}{1 + k_0(T) [\text{M}] / k_{\infty}(T)} - 0.525 \left\{ 1 + \left[ \log_{10} \frac{k_0(T) [\text{M}]}{k_{\infty}(T)} \right]^2 \right\}^{-1}$$

ここで $k_{25}$ は、[M], Tにおけるみかけ上の二次の速度定数、 $k_0(T) = (4.5 \pm 1.0) \times 10^{-31} (T/300)^{-3.9 \pm 1.0} \text{molecule}^{-2} \text{cm}^6 \text{s}^{-1}$ ,  $k_{\infty}(T) = (1.26 \pm 0.30) \times 10^{-12} (T/300)^{-0.7 \pm 0.7} \text{molecule}^{-1} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ,

M=空気として整理された。彼らのデータはfall-off regionをカバーしているのに対してLeu<sup>57)</sup>はDF-RF法によって同じ反応を調べた。ただしDF法の限界で全圧は低圧(Heで10Torr以下)でしか行えない。しかし両者のデータの一致は良い。Wineらの結果を用いて15kmにおけるOH+SO<sub>2</sub>の速度定数を計算すると $k_{25}(215\text{K})=8.1 \times 10^{-13} \text{molecule}^{-1} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ (ただし全圧90Torr)となる。

上に示した $k_{26}$ の値を第3体が空気の場合も使えるとすると、15kmにおける $k_{26}^{\text{II}}$ の値は $k_{26}^{\text{II}}(215\text{K})=7.3 \times 10^{-16} \text{molecule}^{-1} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ となる。

$k_{25}^{\text{II}}$ ,  $k_{26}^{\text{II}}$ と15kmにおけるOH, Oの濃度を用いてSO<sub>2</sub>の消失速度を見積もるとOH:(2~8)×10<sup>-7</sup>s<sup>-1</sup>, O:4×10<sup>-11</sup>s<sup>-1</sup>となり、ほとんどすべてがOHによるものであることがわかる。

### 3.9 HOSO<sub>2</sub>

この反応は対流圏におけるSO<sub>2</sub>放出→H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>生成という硫酸酸性雨の問題に直接かわりがあり長い間論争の焦点になっていた反応である。現在O<sub>2</sub>との反応だけが調べられている。



$$k_{28} = (4 \pm 2) \times 10^{-13} \text{molecule}^{-1} \text{cm}^3 \text{s}^{-1} \quad (58)$$

Margitan<sup>59)</sup>はOH+SO<sub>2</sub>の反応系にO<sub>2</sub>とNOを共存させることによりOHラジカルが再生してくることから、そのOHラジカル再生が反応(28)でできたHO<sub>2</sub>とNOの速い反応



によるものとして $k_{28}$ をパラメーターにとり計算を行い $k_{28}$ の値を求めた。またBandowとHoward<sup>59)</sup>はDF-レーザー磁気共鳴法(LMR)を用いてOH+SO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>の系でHO<sub>2</sub>生成を直接検出することに成功し、少なくとも室温、全圧4Torrにおいては反応(28)が主な反応経路であることを見いだした。またHO<sub>2</sub>の生成曲線から求めた $k_{28}$ はMargitanの求めた値と一致する値であった。

今後の課題として、HOSO<sub>2</sub>の検出方法の開発、それを用いたより正確な速度定数の決定、高圧、低温側でのHO<sub>2</sub>あるいはSO<sub>3</sub>収率の決定が必要であると思われる。

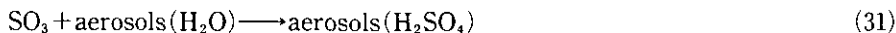
### 3.10 SO<sub>3</sub>

SO<sub>3</sub>は器壁に容易に吸着するためにその反応はほとんど研究されていない。



$$k_{30} = 9 \times 10^{-13} \text{molecule}^{-1} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}, 300\text{K} \quad (60)$$

その他SO<sub>3</sub>の反応としてエアロゾル表面での反応も考えられる。



#### 4 まとめ

火山活動が比較的平穏な期間においても成層圏エアロゾルはある分布をもって全地球を覆っている。図3でみてきたようにこのエアロゾルの成因となる含硫黄化合物は主としてOCSの形で成層圏に流入している。大気中のOCSは地球表面からの直接放出のほかCS<sub>2</sub>放出とその反応(反応式5)により生成するOCSが考えられるがいずれもその発生は主に自然起源と考えられている。したがって現在の我々の知識では成層圏エアロゾルの増減と人間活動の間の相関は薄いようにみえる。この主な原因は人間活動により放出される硫黄化合物はほとんどSO<sub>2</sub>と考えられており、その対流圏での寿命が短いことから成層圏への流入は少ないことによる。しかし、一方では大気中のCS<sub>2</sub>は人為起源によるものであるとする説<sup>61)</sup>や、Turcoら<sup>20)</sup>のように全地球で年間1~5 TgのOCS(注、表1の自然起源のOCS放出量に匹敵)が化石燃料の消費等により放出されているとする見積りもなされているが、これらの値はその見積りの根拠が明確ではない。人間活動に伴う硫黄化合物の大気中への放出とその成層圏エアロゾルへの影響の評価については、その放出形態及び放出量に関する十分なデータの集積が必要である。

成層圏に入った硫黄化合物がH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(又はサルフェート)となるまでの間に存在している気相反応を、できるだけ新しいデータを使って各々の化学種の消滅過程を評価してきた。これらをま

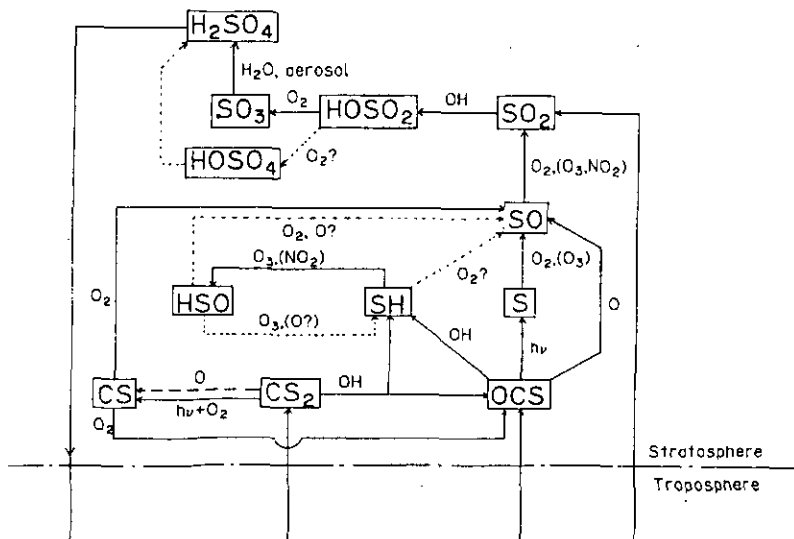


図6 成層圏における硫黄化合物の主要な化学変化の模式図  
 破線は比較的重要性の低いもの、点線は反応経路と考えられるもの、点線は実験的に調べられていないものもしくは疑問の残るもの。

とめて一つの図にすると図6のように書くことができる。この図で実線は硫黄の変化してゆく流れとして重要性の高いもの、破線は重要性の比較的低いもの、点線は疑問の残るもの、もしくはまだその反応が調べられていないものを示す。

各項目ごとに今後の課題として必要なものを挙げてきたが、改めて全体をみるとOCS+OH反応の生成物の同定とその収率及びHS、HSOの反応について十分な情報が得られていないように思われる。これらは先にも述べたように成層圏オゾンを分解するサイクルを形成する可能性があるし、生物活動、火山活動によって対流圏に大量に放出されるH<sub>2</sub>Sの酸化過程を理解する上でもなくてはならない情報である。ここ1~2年で多くの含硫黄ラジカルの反応について急速にデータの蓄積がなされてきたことを思うと、今後5年間ほどでかなり環境中の硫黄循環の様子が明らかにされるものと思われる。

#### 引用文献

- 1) 例えば, Zurer, P. S. (1984) : *Volcanoes. Chem. Eng. News*, **62**(39), 26-40.
- 2) Junge, C. E., C. W. Chagnon and J. E. Manson (1961) : *Stratospheric aerosols. J. Meteorol.*, **18**, 81-108.
- 3) (a) Mossop, S. C. (1963) : *Stratospheric particles at 20km. Nature*, **199**, 325-326.  
(b) Mossop, S. C. (1965) : *Stratospheric particles at 20km altitude. Geochim. Cosmochim. Acta*, **29**, 201-207.
- 4) Friend, J. P. (1966) : *Properties of the stratospheric aerosol. Tellus*, **18**, 465-473.
- 5) Rosen, J. M. (1971) : *The boiling point of stratospheric aerosols. J. Appl. Meteorol.*, **10**, 1044-1046.
- 6) (a) Junge, C. E. and J. E. Manson (1961) : *Stratospheric aerosol studies. J. Geophys. Res.*, **66**, 2163-2182.  
(b) Junge, C. E. (1963) : *Sulfur in the atmosphere. J. Geophys. Res.*, **68**, 3975.  
(c) Bigg, E. K., A. Ono and W. J. Thompson (1970) : *Aerosols at altitudes between 20 and 37km. Tellus*, **22**, 550-563.  
(d) Lazrus, A. L., B. W. Gandrud and R. D. Cadle (1971) : *Chemical composition of air filtration samples of the stratospheric sulfate layer. J. Geophys. Res.*, **76**, 8083-8088.  
(e) Farlow, N. H., K. G. Snetsinger, D. M. Hayes, H. Y. Lem and B. M. Tooper (1973) : *Nitrogen-sulfur compounds in stratospheric aerosols. J. Geophys. Res.*, **83**, 6207-6211.  
(f) Hayes, D., K. Snetsinger, G. Ferry, V. Oberbeck and N. Farlow (1980) : *Reactivity of stratospheric aerosols to small amounts of ammonia in the laboratory environment. Geophys. Res. Lett.*, **7**, 974-976.
- 7) Turco, R. P., R. C. Whitten and O. B. Toon (1982) : *Stratospheric aerosols : Observation and theory. Rev. Geophys. Space Phys.*, **20**, 233-279.
- 8) 小野 晃(1977) : 成層圏エアロゾル粒子——その実態と火山爆発がおよぼす影響をめぐって——*科学*, **47**, 18-26.
- 9) Lazrus, A. L. and B. W. Gandrud (1974) : *Stratospheric sulfate aerosols. J. Geophys. Res.*, **79**, 3424-3431.
- 10) (a) Corin, J. F. (1971) : *Recent volcanism and the stratosphere. Science*, **172**, 847-849.

- (b) Castleman, Jr. A. W., H. R. Munkelwitz and B. Manowitz (1973) : Contribution of volcanic sulphur compounds to the stratospheric aerosol layer. *Nature*, **244**, 345-346.
- 11) Hanst, P. L., L. L. Spiller, D. M. Watts, J. W. Spence and M. F. Miller (1975) : Infrared measurements of fluorocarbons, carbon tetrachloride, carbonyl sulfide, and other atmospheric trace gases. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **25**, 1220-1226.
  - 12) Crutzen, P. J. (1976) : The possible importance of CSO for the sulfate layer of the stratosphere. *Geophys. Res. Lett.*, **3**, 73-76.
  - 13) Möller, D. (1984) : On the global natural sulphur emission. *Atmos. Environ.*, **18**, 29-39.
  - 14) NASA Panel for Data Evaluation (1985) : Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling. No.7. W. B. DeMore *et al.* (eds.), JPL Publication, 85-37.
  - 15) Turco, R. P., R. J. Cicerone, E. C. Inn and L. A. Capone (1981) : Long wavelength carbonyl sulfide photodissociation. *J. Geophys. Res.*, **86**, 5373-5377.
  - 16) Sandalls, F. J. and S. A. Penkett (1977) : Measurements of carbonyl sulphide and carbon dioxide in the atmosphere. *Atmos. Environ.*, **11**, 197-199.
  - 17) Maroulis, P. J. and A. R. Bandy (1980) : Measurements of atmospheric concentrations of CS<sub>2</sub> in the eastern United States. *Geophys. Res. Lett.*, **7**, 681-684.
  - 18) Bandy, A. R., P. J. Maroulis, L. Shalaby and L. A. Wilner (1981) : Evidence for a short tropospheric residence time for carbon disulfide. *Geophys. Res. Lett.*, **8**, 1180-1183.
  - 19) Inn, E. C. Y. and J. F. Vedder (1981) : Measurement of stratospheric sulfur constituents. *Geophys. Res. Lett.*, **8**, 5-8.
  - 20) Turco, R. P., R. C. Whitten, O. B. Toon, J. B. Pollack and P. Hamil (1980) : OCS, stratospheric aerosols and climate. *Nature*, **283**, 283-286.
  - 21) Turco, R. P., P. Hamil, O. B. Toon, R. C. Whitten and C. S. Kiang (1979) : A one-dimensional model describing aerosol formation and evolution in the stratosphere : I. Physical processes and mathematical analogs. *J. Atmos. Sci.*, **36**, 699-717.
  - 22) Brasseur, G. and S. Solomon (1984) : *Aeronomy of the Middle Atmosphere*. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht.
  - 23) Rudolph, R. N. and E. C. Y. Inn (1981) : Photolysis and absorption in the 200 to 300nm region of OCS. *J. Geophys. Res.*, **86**, 9891-9894.
  - 24) Molina, L. T., J. J. Lamb and M. J. Molina (1981) : Temperature dependent UV absorption cross section for carbonyl sulfide. *Geophys. Res. Lett.*, **8**, 1008-1011.
  - 25) Leu, M. T. and R. H. Smith (1981) : Kinetics of the gas-phase reaction between hydroxyl and carbonyl sulfide over the temperature range of 300-517K. *J. Phys. Chem.*, **85**, 2570-2575.
  - 26) Ravishankara, A. R., N. M. Kreutter, R. C. Shah and P. H. Wine (1980) : Rate of reaction of OH with COS. *Geophys. Res. Lett.*, **7**, 861-864.
  - 27) Kurylo, M. J. (1978) : Flash photolysis resonance fluorescence investigation of the reactions of OH radicals with OCS and CS<sub>2</sub>. *Chem. Phys. Lett.*, **58**, 238-242.
  - 28) Kurylo, M. J. and A. H. Laufer (1979) : Evidence for atom exchange in OH reactions with carbonyl compounds :  $^{18}\text{OH} + \text{CO}_2 \rightarrow ^{18}\text{OCO} + \text{OH}$  ;  $^{18}\text{OH} + \text{CO} \rightarrow ^{18}\text{OC} + \text{OH}$ . *J. Chem. Phys.*, **70**, 2032-2033.
  - 29) Wei, C. N. and R. B. Timmons (1975) : ESR study of the kinetics of the reactions of O(<sup>3</sup>P) atoms with CS<sub>2</sub> and OCS. *J. Chem. Phys.*, **62**, 3240-3245.
  - 30) Manning, R. G., W. Braun and M. J. Kurylo (1976) : The effect of infrared laser excitation on reaction dynamics : O + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>†</sup> and O + OCS<sup>†</sup>. *J. Chem. Phys.*, **65**, 2609-2615.
  - 31) Yoshida, N. and S. Saito (1978) : Application of microwave spectroscopy to kinetic study of the

- reaction of carbonyl sulfide with atomic oxygen. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1635-1638.
- 32) Hsu, D. S. Y., W. M. Shaub, J. L. Burks and M. C. Lin (1979) : Dynamics of reactions of O(<sup>3</sup>P) atoms with CS, CS<sub>2</sub> and OCS. *Chem. Phys.*, **44**, 143-150.
- 33) Wood, W. P. and J. Heiklen (1971) : The photooxidation of carbon disulfide. *J. Phys. Chem.*, **75**, 854-860.
- 34) Wine, P. H., W. L. Chameides and A. R. Ravishankara (1981) : Potential role of CS<sub>2</sub> photooxidation in tropospheric sulfur chemistry. *Geophys. Res. Lett.*, **8**, 543-546.
- 35) Wine, P. H., R. C. Shah and A. R. Ravishankara (1980) : Rate of reaction of OH with CS<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem.*, **84**, 2499-2503.
- 36) Iyer, R. S. and F. S. Rowland (1980) : A significant upper limit for the rate of formation of OCS from the reaction of OH with CS<sub>2</sub>. *Geophys. Res. Lett.*, **7**, 797-800.
- 37) Jones, B. M. R., J. P. Burrows, R. A. Cox and S. A. Penkett (1982) : OCS formation in the reaction of OH with CS<sub>2</sub>. *Chem. Phys. Lett.*, **88**, 372-376.
- 38) Barnes, I., K. H. Becker, E. H. Fink, A. Reimer, F. Zabel and H. Niki (1983) : Rate constant and products of the reaction CS<sub>2</sub>+OH in the presence of O<sub>2</sub>. *Intern. J. Chem. Kinet.*, **15**, 631-645.
- 39) Graham, R. E. and D. Gutman (1977) : Temperature dependence of rate constants and branching ratios for the reaction of oxygen atoms with carbon disulfide. *J. Phys. Chem.*, **81**, 207-209.
- 40) Black, G. and L. E. Jusinski (1984) : Rate constant for S(<sup>1</sup>D)removal at 300K. XVI Informal Conf, on Photochem. Abstract T-2, Harvard, Massachusetts.
- 41) Baulch, D. L., R. A. Cox, R. F. Hampson, Jr., J. A. Kerr, J. Troe and R. T. Watson (1980) : Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **9**, 295-471.
- 42) Richardson, R. J. (1975) : Carbon monosulfide-oxygen flame reaction chemistry. *J. Phys. Chem.*, **79**, 1153-1158.
- 43) Wood, W. P. and J. Heicklen (1971) : The photooxidation of carbon disulfide. *J. Phys. Chem.*, **75**, 854-860.
- 44) Black, G., L. E. Jusinski and T. G. Slanger (1983) : Rate coefficients for CS reactions with O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> at 298K. *Chem. Phys. Lett.*, **102**, 64-68.
- 45) Lilenfeld, H. V. and R. J. Richardson (1977) : Temperature dependence of the rate constant for the reaction between carbon monosulfide and atomic oxygen. *J. Chem. Phys.*, **67**, 3991-3997.
- 46) 例えば, Bida, G. T., W. H. Breckenridge and W. S. Koln (1976) : A kinetic study of the very fast reaction : O(<sup>3</sup>P)+CS→CO<sup>+</sup>+S(<sup>3</sup>P). *J. Chem. Phys.*, **64**, 3296-3302.
- 47) Tsee, J. J., F. B. Wampler, R. C. Oldenborg and W. W. Rice (1981) : Spectroscopy and reaction kinetics of HS radicals. *Chem. Phys. Lett.*, **82**, 80-84.
- 48) Black, G. (1984) : Reactions of HS with NO and NO<sub>2</sub> at 298K. *J. Chem. Phys.*, **80**, 1103-1107.
- 49) Friedl, R. R., W. H. Brune and J. G. Anderson (1985) : The kinetics of SH with NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem.*, **89**, 5505-5510.
- 50) Black, G., R. Patrick, L. E. Jusinski and T. G. Slanger (1984) : Rate coefficients for the reaction HS+NO+M→HSNO+M (M=He, Ar, and N<sub>2</sub>) over the temperature range 250-445K. *J. Chem. Phys.*, **80**, 4065-4070.
- 51) Davidson, F. E., A. R. Clemo, G. L. Duncan, R. J. Browett, J. H. Hobson and R. Grice (1982) : Reactive scattering of a supersonic oxygen atom beam : O+H<sub>2</sub>S. *Molec. Phys.*, **46**, 33-40.
- 52) Black, G., R. L. Sharples and T. G. Slanger (1982) : Rate coefficients for SO reactions with O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> over the temperature range 230 to 420K. *Chem. Phys. Lett.*, **93**, 598-602.
- 53) Black, G., R. L. Sharples and T. G. Slanger (1982) : Rate coefficients at 298K for SO reactions

- with  $O_2$ ,  $O_3$ , and  $NO_2$ . Chem. Phys. Lett., **90**, 55-58.
- 54) Breckenridge, W. H. and T. A. Miller (1972) : Kinetic study by EPR of the production and decay of  $SO(^1\Delta)$  in the reaction of  $O_2(^1\Delta_g)$  with  $SO(^3\Sigma^-)$ . J. Chem. Phys., **56**, 465-474.
- 55) Halstead, C. J. and B. A. Thrush (1966) : The kinetics of elementary reactions involving the oxides of sulfur, III. The chemiluminescent reaction between sulfur monoxide and ozone. Proc. R. Soc., London, **295**, 380-398.
- 56) Wine, P. H., R. J. Thompson, A. R. Ravishankara, D. H. Semmes, C. A. Gump, A. Torabi and J. M. Nicovich (1984) : Kinetics of the reaction  $OH+SO_2+M\rightarrow HOSO_2+M$ , temperature and pressure dependence in the falloff region. J. Phys. Chem., **88**, 2095-2104.
- 57) Leu, M. T. (1982) : Rate constants for the reaction of OH with  $SO_2$  at low pressure. J. Phys. Chem., **86**, 4558-4562.
- 58) Margitan, J. J. (1984) : Mechanism of the atmospheric oxidation of sulfur dioxide. Catalysis by hydroxyl radicals. J. Phys. Chem., **88**, 3314-3318.
- 59) Bandow, H. and C. J. Howard (1986) : Atmospheric oxidation of sulfur dioxide : Detection of  $HO_2$  radicals formed in the reaction of  $OH+SO_2(+M)$  with  $O_2$ . (to be published).
- 60) Castlemen, Jr., A. W., R. E. Davis, H. R. Munkelwitz, I. N. Tang and W. P. Wood (1975) : Kinetics of association reactions pertaining to  $H_2SO_4$  aerosol formation. Int. J. Chem. Kinet. Symp., **1**, 629-640.
- 61) Löbel, J. (1979) : Report on Symposium Atmosphärische Spurenstoffe in Mainz. Staub, **39**, 25-26.

## 雲の化学 Chemistry in Cloud

内山政弘<sup>1</sup>  
Masahiro UTIYAMA<sup>1</sup>

### 要 旨

雲の化学の反応系としての特徴を考察した。雲粒の粒径は表面の効果が無視できる程十分に大きく、 $\text{SO}_2$ や $\text{NO}_2$ の雲粒への移動速度は雲粒での酸化反応に比べて大きいので、これらの反応についてはHenry's constant, 液相での反応速度定数と気相での速度定数を比較検討すればよい。実際の雲水の $\text{H}_2\text{O}_2$ , Fe, Mn, carbonyl compoundsの濃度及び雲内の $\text{SO}_2$ (gas)濃度の測定、実験により求められた速度定数を合わせて考慮すれば雲は $\text{H}_2\text{SO}_4$ については反応場/担体として $\text{HNO}_3$ については担体として機能する。また、雲の凝結核として働く海塩粒子は雲の反応場としての挙動に影響を与える。

### Abstract

The character of a cloud as a reactor is presented. The droplet diameter in cloud is such large that the surface effect of droplet is negligible in cloud chemistry. The mass transport of  $\text{NO}_2$  and  $\text{SO}_2$  is fast enough that the oxidation reaction in cloud is represented by Henry's law constant and the oxidation rate constants in both phase. The concentrations of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Fe, Mn, and carbonyl compounds in a real cloud droplet and the rate constants obtained now indicate that cloud droplet is working as a reaction media/container for  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and container for  $\text{HNO}_3$ . The sea salt-a popular condensation nuclear-seems to have an effect on the behavior of cloud droplet as a reaction media.

### 1 気液界面の問題

「雲の化学」は微小水滴を含んだ大気の化学ということになるが、水滴の径が小さいことによる効果が化学反応あるいは化学物性に表れない限り、「雲の化学」は単に気相均一反応と溶液化学及び気相から液相への拡散過程の和であり、このような系は化学の興味の対象とはならないかもしれない。

境界面の熱力学的な特性量は表面張力係数であり

---

1. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.



界面の曲率半径 >> 界面の厚み

が満足されているときには、表面張力係数は界面の曲率半径によらないことが実験的に示されてきている。

界面の厚みは数分子程度( $10^{-9}\text{m}$ )以上には広がっておらず、雲粒の径は $10^{-5}\text{m}$ 程度であるから、雲粒表面での表面張力係数は水平面のそれと変わらないであろう。したがって、雲粒表面(及び内部)に微小水滴であることの特別な物性は現れるとは思われない。

気-液界面での反応が律速であるか、あるいは界面で生成した反応生成物の沸点が低く溶液内部への拡散よりも気相への拡散が卓越する様な場合には「微小水滴+大気」では表面積部分が大いことにより、このような系の特徴が顕著に表れるかもしれない。

水滴中で $\text{SO}_2(\text{gas}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{aq.})$ ,  $\text{SO}_2(\text{aq.}) \rightarrow \text{SO}_4^{2-}(\text{aq.})$ 等のイオン生成反応が起こると、 $\text{SO}_4^{2-}$ の負吸着が起こり(従って界面の液相側での $\text{SO}_2(\text{aq.})$ の濃度が溶液内部の $\text{SO}_2(\text{aq.})$ の濃度より大きくなり)、 $\text{SO}_2(\text{gas}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{aq.})$ の過程が阻害される可能性がある。

## 2 航空機を用いた調査

「雲の化学」には航空機を用いて、実際の雲の中で反応が進行している直接的証拠を得ることが必須であるが、このような試みは数少ない。

Heggら<sup>2)</sup>は航空機を用いて波状雲(wave clouds)中での硫酸塩の生成速度を評価することを試みた。波状雲を間に狭んで、風の上流と下流でフィルター法により粒子状硫酸塩を捕集し、彼等は上流と下流でのフィルターの硫酸塩の差量と波状雲の滞留時間(雲の水平距離/風速, 誤差 $\pm 70\%$ )から生成速度を導いた。この生成速度と雲水量, pH,  $\text{SO}_2(\text{gas})$ ,  $\text{O}_3(\text{gas})$ との関連が検討された。雲の温度が一定でないために温度を陽に含む反応式:  $d(\text{SO}_4^{2-})/dt = k(\text{H}^+)^a(\text{SO}_3^{2-})\exp(-b/T)$ を回帰式として観測値が解析された。結果を図1に示す。得られた

$$k = 3.3 \times 10^5 \pm 6.2 \times 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}, \quad a = 1.1 \pm 0.1, \quad b = 3.5 \times 10^2 \pm 3.3 \times 10^2 k$$

から速度は温度とpHに強く依存することがわかる。

Richardsら<sup>3)</sup>によって1981/11から1982/5にかけてLos Angeles湾上空で雲水中の $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , pHなどの測定が行われた。雲水中の $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ の濃度は $100\mu\text{g/l}$ 程度で平均のpHは3.2, 最低のpHは2.4であった。sulfur(IV)の濃度は大気中の $\text{SO}_2$ ガス濃度と雲水中のpHから予想されるものよりも100倍以上の濃度であった。S(IV)と $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq.})$ の観測結果の一例を表1に示す。雲水中のsulfurの14%がsulfur(IV)として $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq.})$ と共存している( $\text{H}_2\text{O}_2$ はS(IV)を完全に酸化できない), この結果はsulfur(IV)-carbonyl化合物の存在を示唆していると考えられた。また、雲中での $\text{HNO}_3$ の生成の可能性を確かめるために、夜間に雲のサンプリングが行われた。測定された雲粒中のすべての $\text{HNO}_3(\text{aq.})$ が次の反応

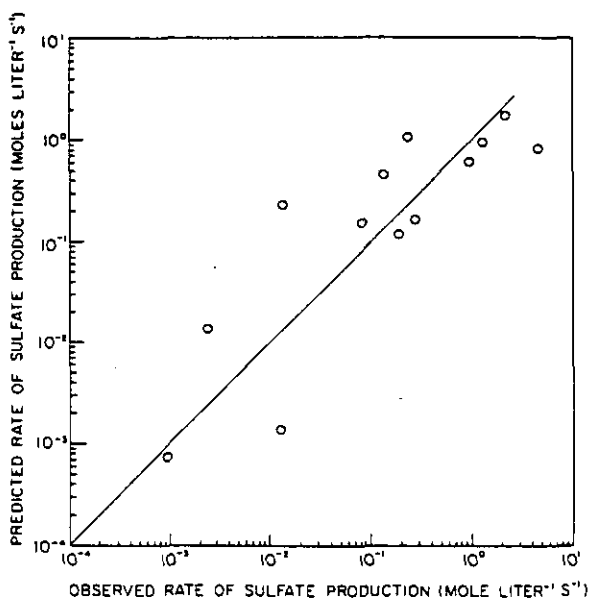
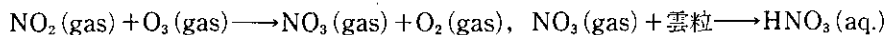


図1 波状雲中でのサルフェートの生成速度の実測値と回帰分析からの予測値との比較<sup>2)</sup>  
直線は実測値と予測値が一致した場合を示す。

表1 過酸化水素とS(IV)との反応の抑止<sup>3)</sup>

Date	Start	Location	Measured concentration		
			SO <sub>2</sub>	S(IV)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Time		ppb	μM	μM
21 May	2257	Etiwanda	10	52	9.1
	2349	Fontana	48	183	2.8
	0025	Fontana	58	365	9.4
	0102	Pomona-Corona	6	29	13
	0132	Pomona-Corona	4	33	2.8
	0206	Fontana	13	51	0.91



で生成するとしたときの、HNO<sub>3</sub>(aq.)が生成するのに必要な時間は1~31時間と見積もられた。

更に、Richardsら<sup>4)</sup>は1983~1984年にLos Angeles湾上空での気相成分の測定を含む夜間飛行による雲水成分の測定を行った。SO<sub>2</sub>の濃度は検出限界(<ppb)以下であり、sulfate(>10μg/m<sup>3</sup>)は広範に見いだされたが、sulfur(IV)濃度は極めて小さかった(0.1μg/m<sup>3</sup>)。これらのことは、SO<sub>2</sub>の酸化反応が雲中で極めて速いことを示唆する。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>はすべての雲粒中に観測され、

残存H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の濃度はこれらがすべて、気相SO<sub>2</sub>(もし存在すれば)の酸化に寄与するとしたとき、Sulfateの濃度を7~20%増加させる量であった。雲粒中にH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が見いだされることと、気相にSO<sub>2</sub>が見いだされないことはSO<sub>2</sub>の酸化が雲中で完全に進行しているを示している。sulfateの2~3%のモル数のCarbonyl化合物が雲粒中に観測された。雲粒中のfree-sulfur(IV)がcarbonyl-sulfur(IV)complexの擬平衡定数で決まり、気相のSO<sub>2</sub>濃度がSO<sub>2</sub>(gas)-free-sulfur(IV)の擬Henry's Law定数で決まるとすると、気相SO<sub>2</sub>の濃度は数pptとなる。

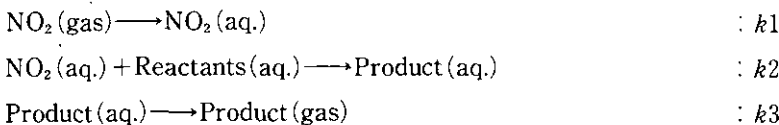
ところで、雲粒中でのSO<sub>2</sub>の酸化反応には次の過程がある。(1)H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>による酸化、(2)Fe and/or Mnに触媒されるO<sub>2</sub>による酸化、(3)O<sub>3</sub>による酸化、(4)carbonylとの反応。今回、観測された値を考慮するとH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>による酸化の擬一次反応速度定数は0.5~5 s<sup>-1</sup>の範囲の値となる。Fe/Mnによる酸化は0.01s<sup>-1</sup>程度であり、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の酸化反応に比べて100倍以上遅い。O<sub>3</sub>による酸化反応は酸により触媒されず、SO<sub>2</sub>の溶解度が液相のpHが減少するにつれて減少するので、pHが4~5の雲粒以外ではこの過程による酸化反応は重要ではない。Los Angeles湾の雲中でのこの過程によるSO<sub>2</sub>の酸化は0.1%・h<sup>-1</sup>と見積もられている。

夜間の大気では光化学反応NO<sub>2</sub>→NO+O<sub>3</sub>は起こらないので、NO+O<sub>3</sub>→NO<sub>2</sub>の速い暗反応により、上空ではNO<sub>2</sub>だけが観測された。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は10~30μg/m<sup>3</sup>(filter+cloud water)、NO<sub>x</sub>は2~10ppbで、一例を除いてnitrate>NO<sub>x</sub>であった。(N in NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)/(N in NO<sub>x</sub>)は1から3.3の範囲にあり、これはNO<sub>x</sub>からnitrateへの転換が50~75%であることに相当する。しかし、著者らも述べているように雲水中のnitrateの測定法はまだ十分に発展していないので、これらの値の信頼性は低いと言える。

### 3 モデル

細かい数値計算の技法、気象データの取り扱い等、筆者の理解の範囲を超え、またこの報告書の「雲物理過程と降水への物質の取り込み機構」(大喜多)の節に専門家の解説があるので、ここではごく短くふれる。

数々のモデル<sup>5,6)</sup>が考えられているようであるが、最も単純に水滴の存在を評価するには、着目している化学種の気-液の物質移動が反応速度より圧倒的に速いとして、気相と液相を分離すればよい。例えば



で、上の仮定は $k1, k3 \gg k2$ を仮定していることになる。したがって



$k_4 = RTL k_2 H_{NO_2} p_{NO_2}$  (ただし  $p_{NO_2}$ :  $NO_2$  の分圧,  $H_{NO_2}$ :  $NO_2$  のヘンリー一定数,  $L$ : 反応系の液体の水の濃度,  $R$ : 気体定数,  $T$ : 温度) となり, 考えている系での Product の生成量は水の量に比例することになる。

したがって, 溶液内反応も反応定数にヘンリー一定数と雲水量を掛けてやれば気相均一反応と全く同様に扱ってよい。雲の存在は単に雲水量として扱えばよく, 興味のある化学種のこの二つの定数を実験で(あるいは理論で)評価できればよい<sup>7)</sup>。

雲粒を反応場として見るのではなく, 対流圏下部で生成する比較的寿命の短く活性な化学種 ( $CS_2$ ,  $CH_3SH$  etc.) を対流圏上部へ急速に輸送する担体として考えるモデル<sup>8)</sup> (The vacuum cleaner model) もある。

#### 4 化学反応

環境化学における不均一反応系を総合的に考察した総説がある<sup>9)</sup>。

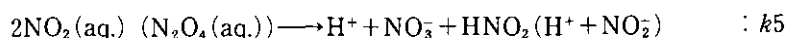
いわゆる, 酸性雨で問題となる  $NO_2/NO$  (gas)  $\rightarrow$   $HNO_3$  (aq.) の反応についての気-液混合系はもっぱら硝酸製造の点から興味もたれ, 比較的高濃度の  $NO_2$  ガス (200ppm ~ 1%) で研究が行われてきた。大気環境化学への適応については Schwartzら<sup>10)</sup> による詳細な総説がある。

$NO_x$ -液相混合系での酸化反応は生成物 ( $HNO_2$ ,  $HNO_3$ ) の分圧が高く, 気相への戻りが無視できないために, 暗反応だけを考慮しても (光化学による  $HNO_2$  の分解などは考えない) 比較的複雑になる。例えば, Andrewら<sup>11)</sup> は  $NO_2$  のガス濃度 20ppm ~ 2% の範囲で  $NO_2$  の水への吸収の実験 (sieve-plate reactor) を行い, その結果を図 2 に示す反応経過により解析した。そして次のような結果を得た。(1) 低濃度では  $e$  と  $c+d$  の機構が重要で  $NO$  の濃度が増えるに従って  $c+d$  の方が重要になる。(2)  $i+k$  はいかなる濃度でも重要でない。

また,  $NO_2$  (gas)  $\rightarrow$   $HNO_3$  (aq.) の過程の律速段階は, 反応系を気相, 界面の液相側の相, 液相に分けて考えたときの界面の気相側での拡散過程で, その後の  $NO_2/N_2O_4 \rightarrow HNO_3$ ,  $HNO_2$  の加水分解は速い<sup>12)</sup> という報告もある。

ただし, 実際には工業レベルでの濃度でのこの反応は大部分が液相で進行すると言われている。

最近 Leeら<sup>13)</sup> は低濃度 ( $NO_2$ :  $1 \times 10^{-7} \sim 8 \times 10^{-4}$  atm, 100 ~ 800ppm) での, この反応の再実験を行った。低濃度域では, 反応  $NO_2$  (gas)  $\rightarrow$   $HNO_2 + HNO_3$  は液の表層が気相の反応ガスと平衡にあり, 反応は液相内部で進行するというモデルで説明され (溶液内反応が律速),  $H_{NO_2}$  (ヘンリー一定数) と



の  $k_5$  として, 各々  $7 \times 10^{-3} M \text{ atm}^{-1}$ ,  $1 \times 10^8 m^{-1} s^{-1}$  を得た。ただし, 高濃度 ( $NO_2$ :  $3 \times 10^{-5}$  atm) では  $N_2O_4$  (aq.) の生成により  $NO_2$  の吸収の速度はこのモデルと合わなくなる。

彼等はこの値を用いて水の濃度  $L = 1 \text{ gm}^{-3}$  として、雲の中でのこの反応の平均寿命を見積もったが、 $p_{\text{NO}_2} = 10^{-8} \text{ atm}$  で1年を得た<sup>7)</sup>。この値は雲の平均寿命(7h)と比べて非常に大きく、雲の中ではこの反応は平衡に到達しない。また、気相での  $\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$  の平均寿命(1日)よりも非常に大きい。したがって、雲中でのこの反応は進行しないと云える。

水溶液中の  $\text{SO}_2$  の酸化過程については原ら<sup>14)</sup>による詳細な総説がある。最も単純には

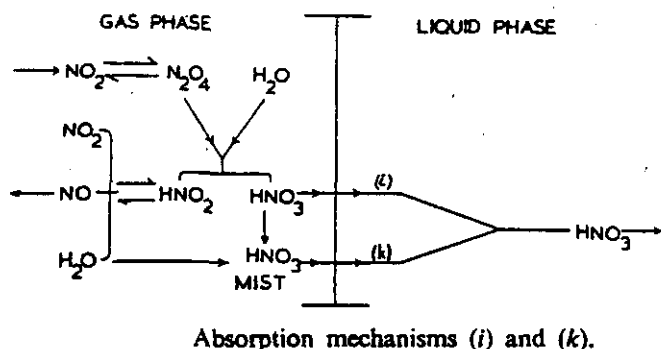
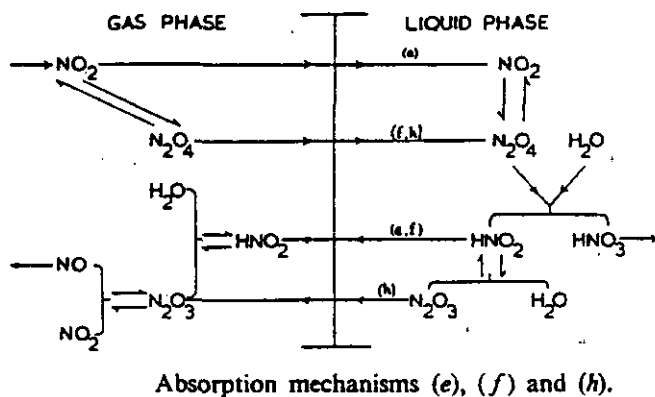
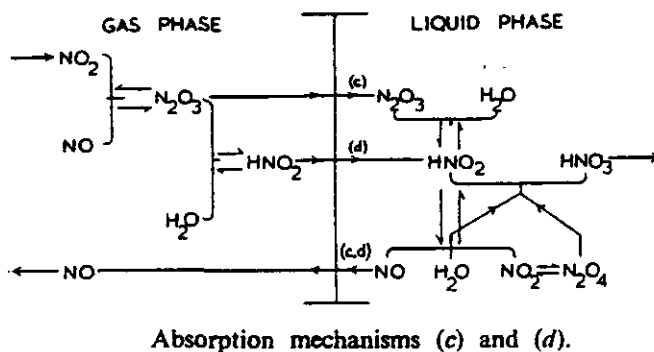


図2  $\text{NO}_2$  と  $\text{NO}$  の  $\text{H}_2\text{O}$  への吸収機構<sup>11)</sup>

$\text{SO}_2(\text{gas}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{aq.}), \text{SO}_2(\text{aq.}) \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ の過程であり、最終生成物(及び反応中間体)の気相への戻りが極めて少ないと思われるので、 $\text{SO}_2(\text{aq.})$ の溶液内での酸化だけを考えればよい。

今日までに報告された $\text{O}_2$ を酸化剤とする $\text{S(IV)} \rightarrow \text{S(VI)}$ の擬一次反応速度定数は様々な研究者により $1 \sim 10^{-4} \text{s}^{-1}$ の範囲の値が報告されており、pH依存の傾向も一致しない。より酸化能の大きい $\text{O}_3$ を酸化剤とした反応も広く検討されており、Larsonら<sup>15)</sup>は $\text{O}_2, \text{O}_3$ を酸化剤として $\text{NaHSO}_3(\text{aq.})$ の酸化を行い $\text{O}_3$ について反応式

$$\begin{aligned} d\{\text{SO}_4^{2-}\}/dt &= k \text{HO}_3 \text{PO}_3 \{\text{HSO}_3^-\} \{\text{H}^+\}^{-0.1} \quad (=k\{\text{O}_3\} \{\text{HSO}_3^-\} \{\text{H}^+\}^{-0.1}), \\ k &= 4.4 \times 10^4 \text{M}^{-0.9} \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

を報告し、 $\text{pH} < 5$ の雲粒中では $\text{O}_3 (> 50 \text{ppb})$ 酸化が $\text{O}_2$ によるものより卓越するようになると結論した。 $\text{SO}_2$ の酸化反応が溶液中の微量金属イオン(Fe, Mn, Co etc.)により触媒作用を受けることはよく知られているが、反応機構、速度とも定説は得られていない。触媒作用、他の酸化剤( $\text{H}_2\text{O}_2, \text{HNO}_2$ )についてのこれまでの報告は前記総説<sup>14)</sup>に詳しく述べられている。

しかし、前述したように、実際の雲水中には $\text{H}_2\text{O}_2$ が存在し、 $\text{H}_2\text{O}_2$ による酸化が $R = 3 \times 10^7 \text{M}^{-2} \text{s}^{-1} \{\text{H}^+\} \{\text{H}_2\text{O}_2\}$ で最も卓越する。ちなみに、前述のRichardsらの観測(1983, 1984)の実大気での雲の条件下( $\text{pH} : 3, [\text{H}_2\text{O}_2] : 20 \mu\text{g}, L : 1 \text{g m}^{-3}$ )での $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4$ の擬一次反応の寿命は30s程度となる。

液相中での $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ の反応に関連して、大気中での $\text{H}_2\text{O}_2$ の濃度及び大気中の液滴内での過酸化物( $\text{O}_3$  etc.)による $\text{H}_2\text{O}_2$ の生成反応が興味をもたれた。

大気中の $\text{H}_2\text{O}_2$ の濃度については以下の理由でいまだに信頼できる値が得られていない。Zikaら<sup>16)</sup>は溶液吸収法で大気中の $\text{H}_2\text{O}_2$ の測定を試みた際に、大気中の $\text{O}_3$ あるいはその分解物が吸収液中で $\text{H}_2\text{O}_2$ を生成及び分解し、溶液吸収法(バブラーを用いたもの)が大気中の $\text{O}_3$ に妨害されることを見いだした。この反応はHeiks<sup>17)</sup>により更に検討され、インピンジャーを含む系での $\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$ の反応はインピンジャー表面の化学と溶液内の化学が関与しているとして解釈された。実際インピンジャーの材質に $\text{O}_3$ の反応量は大きく依存する(TFE製のインピンジャーを用いたときの $\text{O}_3$ の反応量はガラス製のそれを用いたときの反応量より50%大きい)。

この結果は $\text{O}_3$ からの液相での $\text{H}_2\text{O}_2$ の生成の可能性を示唆するが、これについてLee<sup>18)</sup>は $\text{O}_3$ を酸化剤として水中での $\text{H}_2\text{O}, \text{HCO}_2\text{H}, \text{H}_2\text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4, \text{PAN}, \text{NO}_2$ の酸化反応を検討した。その結果、これらの物質については過酸化物の生成が極めて遅いことを見いだした。特に $10^{-5} \text{M}$ の濃度の $\text{O}_3$ と $\text{H}_2\text{O}$ との反応での $\text{H}_2\text{O}_2$ の生成は $10^{-7} \text{M}$ 以下であった。また、 $\text{O}_3$ の水中での自己分解については他の最近の研究と(1)酸性では分解速度はpHによらない、(2)反応は $\text{O}_3$ に一次、(3)速度定数は $10^{-4} \text{s}^{-1}$  at  $\text{pH} = 2$ , という点では一致した。これらの結果から得られた大気環境中での $\text{O}_3$ の自己分反応の寿命は $5 \times 10^6 \text{h}$ となった。したがって、大気環境中での液滴による $\text{O}_3$ の自己分解及び $\text{H}_2\text{CO}$  etc. との反応による過酸化物の生成( $\text{H}_2\text{O}_2$  etc.)は無視できることにな

る。

実際の雲の中で観測される $H_2O_2$ の由来について定説はないが、気相でのOHラジカルによる $H_2O_2(gas)$ の生成、液相での $HO_2(gas) \rightarrow HO_2(aq.)$ ,  $HO_2(aq.) + O_2^-(aq.) \rightarrow H_2O_2(aq.)$ の反応が示唆されている。

大気中の吸湿性のエアロゾルは雲の発生からみて重要であり、遷移金属より雲粒中には多量に存在するから、 $NaCl(aq.)$  etc. の大気化学への寄与も考える必要がある。

Clarkeらは電解質の溶液中での $Na_2SO_3$ の酸化反応、電解質を含むエアロゾルを触媒とする $SO_2$ 酸化反応を検討している。

$Na_2SO_3(aq.)$  ( $3 \sim 5 \times 10^{-5} M$ )の酸化反応が $NaCl$ ,  $MgCl_2$ ,  $NH_4Cl$ ,  $CaCl_2$ ,  $KCl$ を加えた水溶液中に $O_2$ を通気して行われ<sup>19)</sup>, 図3に示す結果を得た。この結果は $-d(S(IV))/dt = 32.8(S(IV))^2[Cl^-]^{1.3}[H^+]^{0.5} (M/min)$ と整理され、 $Cl^-$ イオンが極めて効果的な触媒として働くことがわかる。1 M以上の $[Cl^-]$ でも速度の低下は見られず、 $> 1 M$ では酸化は1 min. 以内に完結する。海塩粒子を凝結核とする、雲粒の発生、消失を考えればこのような濃度は非現実的ではない。

バッチ式反応器を用いて $MgCl_2$ ,  $NaCl$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ エアロゾルへの $SO_2(gas)$  ( $1 \sim 20 ppm$ )の吸収が $RH 0 \sim 85\%$ で検討されている<sup>20)</sup>。加湿されたこれらのエアロゾルは純水の液滴よりけ

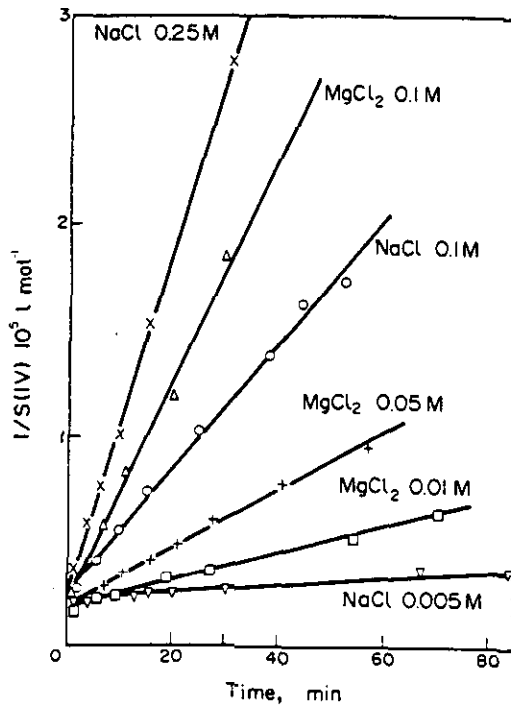


図3 反応時間に対する $1/S(IV)$ のプロット<sup>19)</sup>  
 $S(IV)$ の酸化が $[S(IV)]$ の二次であることを示している。

た違いの吸収能を示す。SO<sub>2</sub>吸収量はエアロゾルの水分に量比例するが、SO<sub>2</sub>の濃度に関しては零次であった。これらのエアロゾルに多量のMn<sup>2+</sup>イオンを添加してもわずかの効果しかみられず、また気相へのNO<sub>2</sub>(gas)の添加は初期速度にのみ影響を与える。

更に、北海の天然の海水、人工海水を用いて溶液内、海水より生成したエアロゾルでのSO<sub>2</sub>の酸化反応が同一の手法で検討された<sup>21)</sup>。溶液内反応の反応定数が小さい(2.52)ことを除けば、基本的に上記結果と同一の結果が得られた。したがって、海上や海岸の大気では海塩粒子(液滴)でのO<sub>2</sub>による酸化が、他のメカニズム(O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>による酸化)より重要になる可能性がある。

ところで、気体と液体を共存させ、気-液界面を積極的に評価する様な不均一反応系は環境化学でよりもむしろ反応工学の立場から、工業反応装置に即して研究されてきた。この様な不均一系を扱った総説<sup>22)</sup>より関連のありそうなものを短い説明を付けて抜粋しておく。

- a) 炭酸塩水溶液へのCO<sub>2</sub>の吸収の律速段階はCO<sub>2</sub>の拡散であり、反応は溶液内で進行する。
- b) 亜硫酸ナトリウム水溶液への酸素の吸収ではコバルトイオンが非常に効果的な触媒として働き、又アルコールで完全に阻害される。この反応は誘導期を持ち、O<sub>2</sub>についての次数は反応条件により0, 1, 2が報告されている。
- c) 希アルカリ溶液(pH 9)へのNO<sub>2</sub>、NO-NO<sub>2</sub>の吸収のNO<sub>2</sub>に関する反応次数はNO<sub>2</sub>の濃度に依存する<sup>23)</sup>。
- d) 過酸化水素水へのNOの吸収が検討されたが、 $4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 4\text{HNO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ の非常に速い反応が界面の液相側で進行し硝酸が生成する。反応次数はNO、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の双方について一次であった<sup>24)</sup>。
- e) Lefers等は濃硝酸を用いた実験で  $\text{NO} + 2\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ の反応が界面に平行な気相で進行することを示した<sup>25)</sup>。
- f) Kuo等は水溶液中でのO<sub>3</sub>の分解をpH2.2~11.0の範囲で検討し、O<sub>3</sub>の分解速度が溶液のPHに強く依存することを見いだした<sup>26)</sup>。
- g) phenolやo-chlorophenolなどの水溶液へのCl<sub>2</sub>の吸収はガス-フィルム律速での水溶液のpHに依存する<sup>27)</sup>。
- h) アセトン水溶液のCl<sub>2</sub>による塩素化は、ある条件下ではCl<sub>2</sub>について零次であった<sup>28)</sup>。
- i) Cl<sub>2</sub>は水へ吸収され、反応  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{HOCl}$ が進行するが、これは擬一次反応であった<sup>29)</sup>。

## 5 まとめ

雲粒中に観測されるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>やNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が雲粒内の液相(あるいは界面)反応で生成しているという明白な直接的証拠は得られていないが、雲粒が化学反応の反応場及び化学物質の担体として機能することは確実であると信じられている。特殊な場合を除けば界面の効果は小さく、雲粒内の反応は単純な水溶液反応となる。実際、現在までSO<sub>2</sub>の酸化反応などが精力的に研究されてきてい



る。

実測される低pHの雲水の酸性は  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ によるものと思われるが、雲粒中では  $\text{HNO}_3$ は生成せず、気相で生成した $\text{HNO}_3$ が吸収されるものと考えられている。雲粒の $\text{SO}_2$ の酸化能は極めて大きく雲の中では $\text{SO}_2$ は速やかに(<1 min)酸化される。したがって、雲は $\text{NO}_3^-$ については担体として $\text{SO}_4^{2-}$ については反応場/担体として機能し、“The vacume cleaner model”をも考慮すればこれらの酸性物質の対流圏上部への輸送にも関与することになる。

Clarkeらの研究<sup>19,21)</sup>からも推察されるように雲粒の生成-消滅の過程(濃厚電解質溶液が関与する)が雲粒中の化学物質の挙動に大きな影響を及ぼすかもしれない。また、過冷却状態は雲粒では珍しくないが、過冷却状態での $\text{SO}_2$ などの酸化反応速度の実測は行われていない。過冷却水溶液中の拡散係数は常温付近で測定される係数の温度依存性から予想される値と異なるとは思われないが(水溶液中のイオン伝導度は過冷却状態で異常な振舞をしない)、反応速度の見掛けの活性化エネルギーは温度領域により異なる可能性があり、常温付近で決定された温度依存性を用いる反応速度の過冷却状態への外挿の妥当性は検討する必要がある。雲粒内での化学種の挙動の理解には過冷却状態を含む濃厚電解質溶液中(4 M以上で水和殻がかなり重なるようになる)での $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ などの平衡論的及び速度論的な知見が必要と思われるが、しかしこのようなデータの蓄積は乏しい。

なお、 $\text{SO}_4^{2-}$ と $\text{NO}_3^-$ のいずれが量的に問題になるかに関心もたれているが、これは $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ の生成に関与する $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ の将来予測が必要であり、又その酸化に寄与するOH、 $\text{H}_2\text{O}_2$ の濃度等がよくわかっていないので、その将来予測は困難である。

#### 引用文献

- 1) Kirkwood, J.G. and I.Oppenheim(1962) : Cheminal thermodynamics. McGraw Hill.
- 2) Hegg, D.A. and P.V.Hobbs (1982) : Mesurements of sulfate production in natural clouds. Atmos. Environ., 16, 2663-2668.
- 3) Richards, L.W., J.A.Anderson, D.L.Blumenthal, S.L.Duckhorn and J.A.McDonald (1983) : Characterization of reactants, reaction mechanisms, and reaction products leading to extreme acid rain and acid aerosol conditions in southern California. ARB/R 83-198, PB83-252825.
- 4) Richards, L.W., J.A.Anderson, D.L.Blumenthal, S.L.Duckhorn and J.M.McDonald (1985) : Characterization of the composition and three dimensional distribution of acid in Southern California clouds. ARB/R-85/249, PB85-223014.
- 5) Hegg, D.A., S.A.Rutledge and P.V.Hobbs (1984) : A numerical model for sulfurchemistry in warm-frontal rainbands. J. Geophys. Res., 89, D5, 7133-7147.
- 6) Hong, M.S. and G.R.Carmichael (1983) : An investigation of sulfate production in clouds using a flow-through chemical reactor model approach. J. Geophys. Res., 88, C15, 10733-10743.
- 7) Lee, Y.-N. and S.E.Schwartz (1981) : Evaluation of the rate of uptake of nitrogen dioxide by atmospheric water and surface liquid water. J. Geophys. Res., 86, 11971-11983.
- 8) Chatfield, R.B. and P.J.Crutzen (1984) : Sulfur dioxide in remote oceanic air : cloud transport of

- reactive precursors. *J. Geophys. Res.*, **89**, D5, 7111-7132.
- 9) Graedel, T.E. and C.J.Weschler (1981) : Chemistry within aqueous atmospheric aerosols and raindrops. *Rev. Geophys. Space Phys.*, **19**, 505-539.
  - 10) Schwartz, S.E. and W.H.White (1983) : Trace Atmospheric Constituents, Chap.1, Kinetics of reactive dissolution of nitrogen oxides into aqueous solution, John Wiley & Sons, 1-116.
  - 11) Andrew, S.P.S. and D.Hanson (1961) : The dynamics of nitrous gas adsorption. *Chem. Eng. Sci.*, **14**, 105-114.
  - 12) Dekker, W.A., E.Snoeck and H.Kramers (1952) : Rate of absorption of  $\text{NO}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$ . *Chem. Eng. Sci.*, **11**, 61-71.
  - 13) Lee, Y.-N. and S.E.Schwartz (1981) : Reaction kinetics of nitrogen dioxide with liquid water at low partial pressure. *J. Phys. Chem.*, **85**, 840-848.
  - 14) 原 宏・大喜多敏一(1984) : 酸性雨の物理と化学( I ). 公害と対策, **20**, 279-286.
  - 15) Larson, T.V., N.R.Horike and H.Harrison (1978) : Oxidation of sulfur dioxide by oxygen and ozone in aqueous solution. *Atmos. Environ.*, **12**, 1597-1611.
  - 16) Zika, R.G. and S.E.Saltzman (1982) : Interaction of ozone and hydrogen peroxide in water : Implications for analysis of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in air. *Geophys. Res. Lett.*, **9**, 231-234.
  - 17) Heiks, B.G. (1984) : Aqueous  $\text{H}_2\text{O}_2$  production from  $\text{O}_3$  in glass impingers. *Atmos. Environ.*, **18**, 1433-1445.
  - 18) Lee, Y.-N. (1985) : Chemical transformation in acid rain Vol.2. Investigation of kinetics and mechanism of aqueous-phase peroxide formation. EPA/600/3-85/071.
  - 19) Clarke, A.G. and P.T.Williams (1983) : The oxidation of sulphur dioxide in electrolyte droplets. *Atmos. Environ.*, **17**, 606-615.
  - 20) Clarke, A.G. and M. Radojevic (1983) : Chloride ion effects on the aqueous oxidation of  $\text{SO}_2$ . *Atmos. Environ.*, **17**, 617-624.
  - 21) Clarke, A.G. and M.Radojevic (1984) : Oxidation rates of  $\text{SO}_2$  in sea-water and sea-salt aerosols. *Atmos. Environ.*, **18**, 2761-2767.
  - 22) Doraiswamy, L.K. and M.M.Sharma (1983) : Heterogeneous Reactions, Vol.2 fluid-fluid-solid reactions, John Wiley & Sons.
  - 23) Komiyama, H. and H.Inoue (1980) : Absorption of nitrogen oxides into water. *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 154-161.
  - 24) Bveja, K.K., R.D.Subba and M.K.Sarkar (1979) : Kinetics of absorption of nitric oxide in hydrogen peroxide solution. *J. Chem. Eng. Jpn*, **12**(4), 322-325.
  - 25) Lefers, J.B., F.C.De Boks, C.M.van Den Bleek and P.J.van Den Berg (1980) : The oxidation and absorption of nitrogen oxides in nitric acid in relation to the tail gas problem of nitric acid plants. *Chem. Eng. Sci.*, **35**, 145-153.
  - 26) Kuo, C.H., Y.Lik, C.P.Wen and J.L.Weeks, Jr. (1977) : Absorption and decomposition of ozone in aqueous solution *AIChE Symp. Ser.*, **73**, No.166, 230-241.
  - 27) Yadav, G.D. and M.M.Sharama (1981) : Absorption of chlorine in aqueous solution of phenols and aromatic sulfonic acid. *Chem. Eng. Sci.*, **36**, 599-608.
  - 28) Bell, R.P. and K.Yates (1962) : Kinetics of the chlorination of acetone in aqueous solution. *J. Chem. Soc.*, 1927-1933.
  - 29) Sadek, S.E., D.E.Nawrocki, E.E.Sterbis and J.E. Vivian (1977) : Absorption with reaction of sulfur dioxide and chlorine. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **16**, 36-39.

## 5 雲物理過程と降水への物質の取り込み機構 Cloud Physical Processes and Incorporation of Pollutants into Precipitation

大喜多敏一<sup>1</sup>  
Toshiichi OKITA<sup>1</sup>

### 要 旨

重要な雲物理過程や汚染物の降水への取り込み機構を総説した。その中には雲の物理学、化学、雲の力学、ガス・エアロゾル成分の積雲型・前線型降水への取り込み機構、洗浄係数・洗浄比の測定とその降水強度との関係、降水の統計学である。今後研究すべき項目として、大気中のエアロゾル・ガス成分の分布、雲中・雲底下の気流、暖かい雨型・Bergeron型降雨の差異である。雲滴、氷晶、雨滴の粒度分布、雲水量、雲中の垂直気流速はレインアウト機構において考慮すべき重要因子である。

### Abstract

Important subjects in cloud physical processes and incorporation of pollutants into precipitation are reviewed. The review describes physics and chemistry of clouds, dynamics of clouds, mechanism of incorporation of gas and aerosol species into cumulus and frontal types of precipitation, measurements of scavenging-coefficient and ratio and their relation to precipitation intensity, and statistics of precipitation. The followings are the subjects whose extensive study has to be done in the future. Distribution of aerosol and gaseous species in the atmosphere, air flow in and under cloud layer, and whether the precipitation is of warm- or Bergeron-type. Further the size distributions of cloud droplets, ice particles and rain-drops, and liquid water content and vertical air velocity in cloud layer are important factors in the study of rainout processes.

### 1 はしがき

大気中物質の湿性沈着機構の流れ図を図1に示した。すなわち湿性沈着を知るには雲物理学や雲化学のごく微細な機構より、雲の力学や降水の統計学のような大規模な機構を取り扱わねばならない。

---

1. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

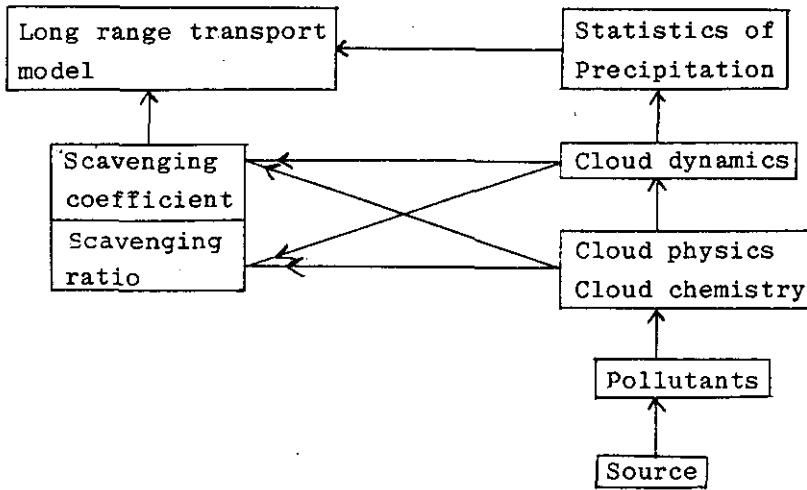


図1 物質の湿性沈着機構

## 2 雲の物理学と化学

雲物理学を中心とした雲滴、雨滴、雪片への各種ガス、エアロゾル成分の取り込み機構を図2に示した。この中雲中での洗浄をrainout、雲底下の洗浄をwashoutという。物質が雲滴に取り込まれただけでは降水成分とはならないことは明らかで、雲は他方では蒸発することも考慮しなければならない。そのようなときには雲は境界層内の物質を上層の自由大気層に持ち上げる作用及びその中での変質作用(例えば $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ )だけに終わってしまう可能性がある。したがって降水効率(降水体積/雲水体積)も重要な因子である。

降水生成機構は大きな雲滴が小さな雲滴を併合する暖かい雨と、Bergeron機構に大別される。後者では過冷却雲滴と、土壌の如き氷晶核上に生成された氷晶の水蒸気圧の差のため、雲滴の水が蒸発し、氷晶が昇華成長し、降水粒子になる。この場合には雲滴内の物質はエアロゾルとなり降水粒子に移動しない。しかし、あられの生成のように氷晶が雲滴を衝突併合する(riming)ときには、暖かい雨のように雲より降水への物質移動が行われる。

上昇空気が断熱冷却されて過飽和になると、溶液核を中心として雲滴が生成される。核粒子の中何%が活性化するかは、上昇気流速、ひいては過飽和度、粒子質量等により決定されるが、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 粒子のいずれでも大きな差異はみられなかった<sup>1)</sup>。核作用に基づく洗浄係数は大体70~100%であろうといわれている。雲滴生成と同時に $\text{HNO}_3$ 、 $\text{NH}_3$ 等の水溶性ガスも雲滴中に取り込まれる。気・液相ガス平衡モデルを用いた計算結果は筑波山頂での雲のpH、雲滴内の $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 等の濃度をよく説明した<sup>1)</sup>。

$\text{SO}_2$ の氷晶への吸着は一般に大きいとは思われないが、 $\text{HNO}_3$ の氷晶への吸着はかなり大きく、これが夏、冬の降水中の $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ の挙動の差に寄与しているものと思われる<sup>2)</sup>。

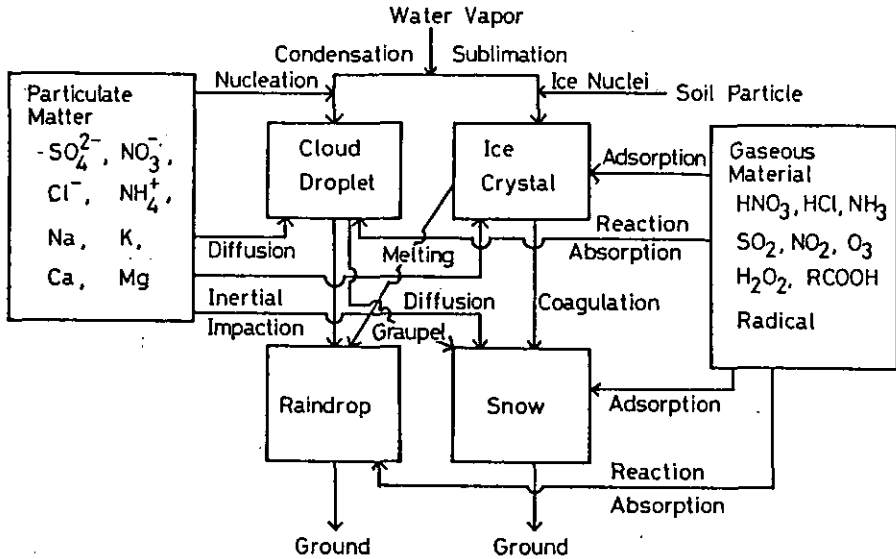


図2 降水の物質取り込み機構

湿性沈着効果を表す因子として洗浄係数(Scavenging coefficient)  $k$  及び洗浄比(Scavenging ratio)  $H$  がある。後者は  $H = Cw/Ca$  で表される。 $Cw$  : 物質の降水中濃度,  $Ca$  : 物質の空気中濃度である。もし大気柱の  $Ca$  が高さによらず一定ならば,  $k = pH/h$  で与えられる。 $p$  : 降水強度,  $h$  : 気柱の高さである。

1978年7月に関東地方の内陸で行ったヘリコプター観測<sup>3)</sup>により, 地上より高度1500mまでの  $O_3$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2$ ,  $HNO_3$ ,  $NH_3$ ,  $NH_4^+$  の高度分布を求めた。 $O_3$ ,  $SO_4^{2-}$  はかなり一様な高度分布を示したが, 他の物質については地表付近で濃度が高く上空では低くなる分布で, 特に  $NH_3$ ,  $NH_4^+$  では著しかった。現在長距離輸送をモデルや湿性沈着モデルでは, 境界層内の濃度が高度に対して一様な場合, 或いは高度による差のある場合の両者の仮定がなされている。一般に発生源より離れた地域では一様な分布になると思われるが, この点も今後の研究に待つ所が大きい。

### 3 雲の力学

雲からの物質の洗浄効果を推定する場合, 雲の物理的, 力学的構造が重要な因子となる。重要な雲の物理的因子は雲滴数, 雲滴径, 雲水量である。図3<sup>4)</sup>に積雲内の以上の因子の分布の一例を示した。雲の生成には上昇気流の存在が必須であるが, 上昇気流速も重要な因子である。雲内では上空程冷却・凝結が進むため, 上空程雲水量が増加する。他方特に積雲等の場合, 周囲から

の低湿度空気の混入(Entrainment)により、雲水量の減少、甚だしいときには雲滴の蒸発が生じる(図4<sup>5)</sup>参照)。

雲の中の上昇気流の状態や気流速の分布の一例を図5<sup>6)</sup>に示した。気流速も雲物理機構に各種

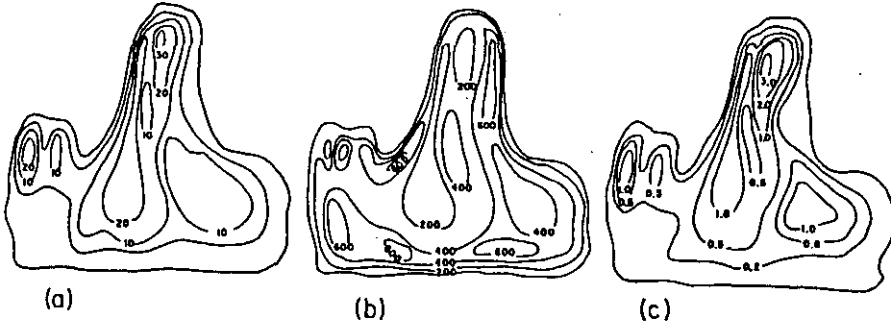


図3 積雲中の微構造因子の空間分布<sup>4)</sup>  
 (a) 滴直径( $\mu\text{m}$ ) (b) 雲滴個数( $\text{cm}^{-3}$ ) (c) 雲水量( $\text{g}/\text{m}^3$ ).

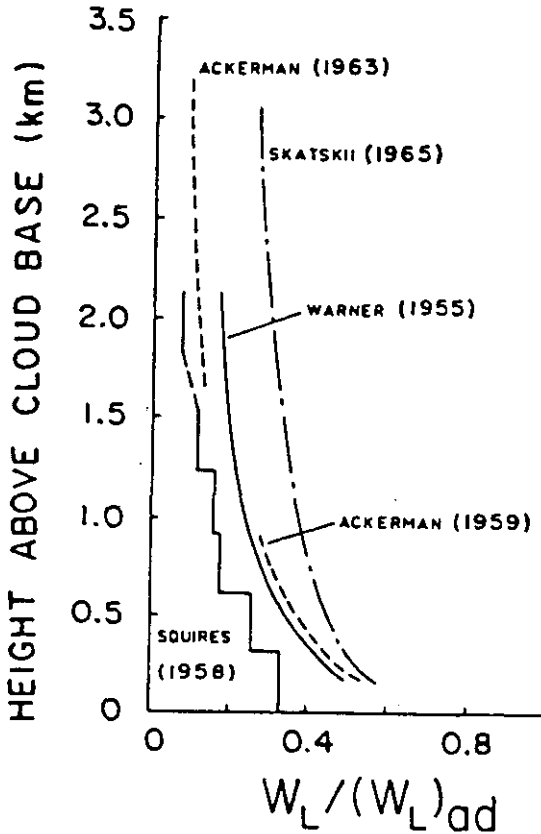


図4 非降水雲中での雲水量の(測定値)/(断熱冷却を仮定した計算値)<sup>5)</sup>

の影響を与える。例えばBergeron機構において、上昇気流速の小さいときは雲滴の蒸発による氷晶の昇華成長が卓越するが、大きいときは雲滴の衝突付着による氷晶の成長が卓越する。

雲を形成する対流により大気境界層より雲中へ各種汚染物が運搬される。したがって雲を形成する対流の根元の気流の状態の知識が必要であるが、この面の研究は従来重要視されなかった。しかし、この気流と境界層における汚染物の高度分布の相互作用により雲間洗淨(Rainout)と雲底下洗淨(Washout)の割合が変化する。

雲底付近の気流をパターン化した研究結果もいくつかみられるが、相互に違いがあり一貫性がない。図6にその一例を示した<sup>7,8)</sup>。

長距離輸送モデルでは、最初境界層内の物質は一様な高度分布をしているという仮定の下に計算を進めたものが多かったが、最近のモデルではより厳密な気流と物質の高度分布を取り入れる

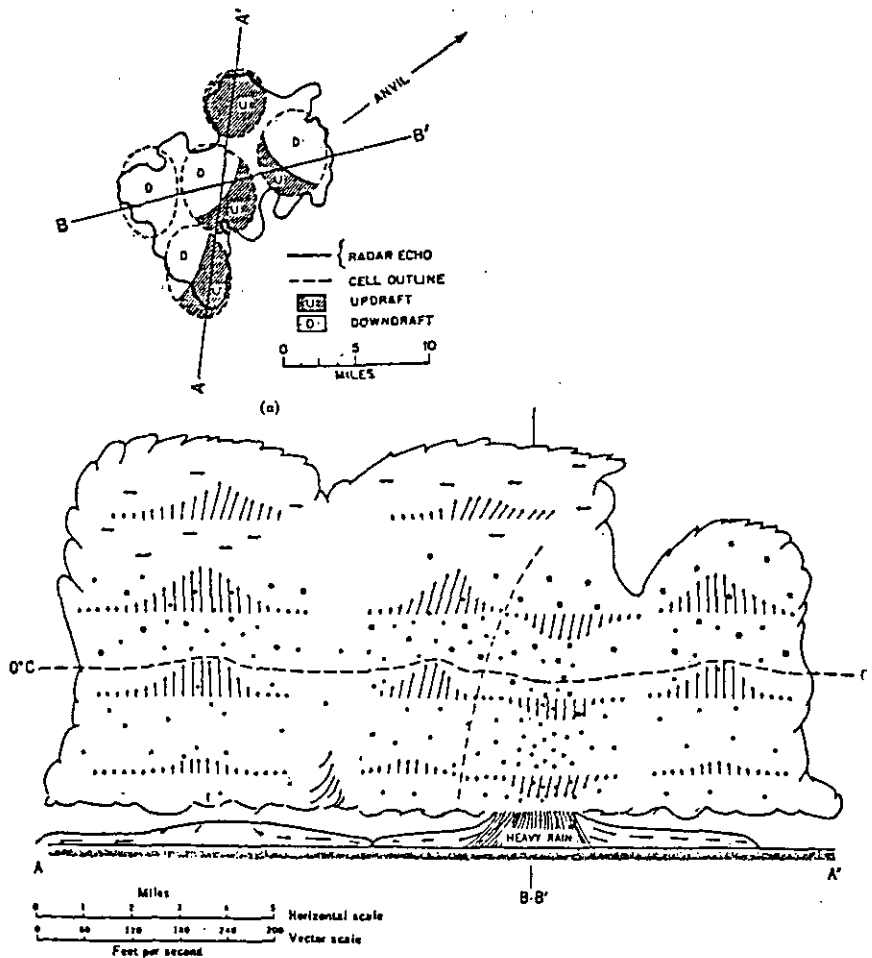


図5 積乱雲の気流の分布<sup>6)</sup>

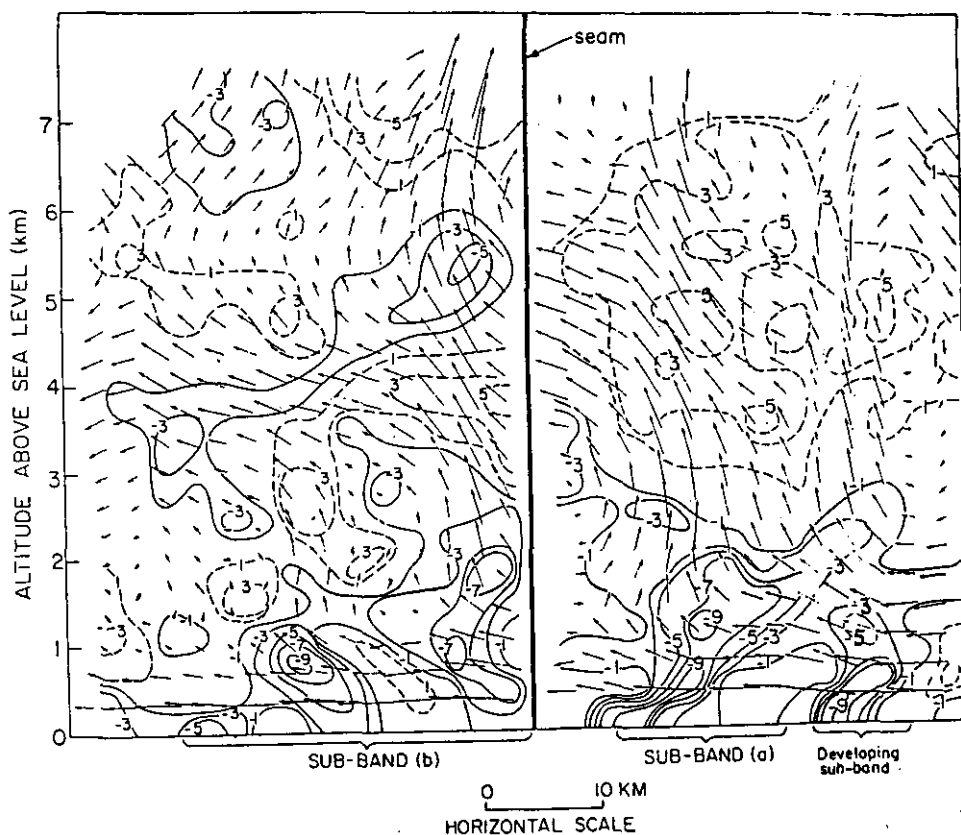


図 6(a) 低気圧の暖域内降雨帯における風の分布(降雨帯の平均の移動に対する 5 分間の空気の移動)<sup>6)</sup>  
 実線：収束( $10^{-4} s^{-1}$ ), 破線：発散( $10^{-4} s^{-1}$ ).

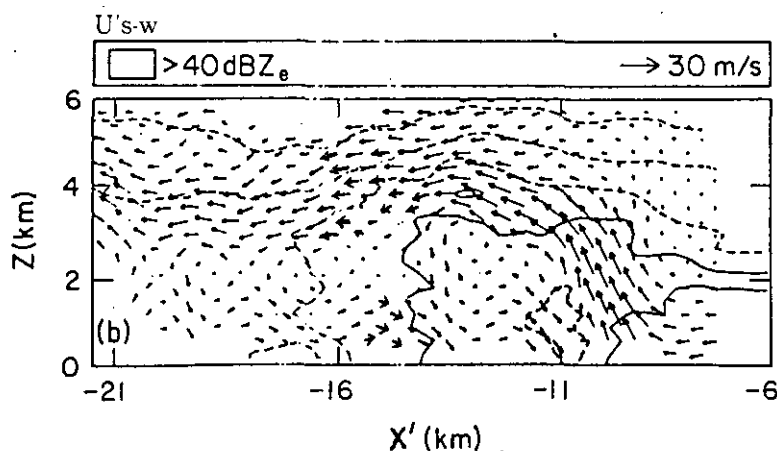


図 6(b) 降雨帯付近の気流の分布(降雨帯の平均の移動に相対的な風)  
 $Z_e$ : レーダー電波減衰量<sup>7)</sup>  $U's-W$ : 前線の動きに相対的な風速,  $>40 dBZ_e$ : レーザー減衰が 40 dB以上の域.



ようになった。

大きく発達した積乱雲中では降水粒子による引きつりと蒸発のために下降流が生じる。その下降流が更に次の対流を誘発するという具合に次々と降水セルを形成する。その模様を図5に示した。

#### 4 降水の物質取り込み機構(積雲型)

Scott<sup>9)</sup>は単純なモデルにより、積雲内におけるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>粒子の降水粒子内への取り込みについて調べ、洗浄比と降水強度の関係を求めている。

まず円筒型積雲を考え、円筒内の垂直気流は一律であるとし、周囲からの空気の混入を考えない。垂直気流速はこのモデル計算では重要ではない。まず上昇気流内でSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>粒子を核として雲滴が生成するものとしている。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>粒子の粒度分布は角脇ら<sup>10)</sup>の測定値に基づき、過飽和度0.1~0.2%で、質量よりみてSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>粒子の75%が活性化されるものとしている。しかし、厳密に言えば垂直流速と過飽和度の間には関連があり、流速の大きい場合には過飽和度も増加する。生成された雲粒の直径は15~35μmであるとした。我々の計算では過飽和度は0.2%とした<sup>1)</sup>。

また雲の上層部で直径100μm程度の降水粒子が生成せられ、その落下の途中で雲粒を衝突併合(accretion)するものとする。降水粒子と雲粒の衝突併合係数は厳密には両者の粒径に依存するが、計算では1.0としている。

雲の中の雲水量の分布も測定困難な因子で、ミリ波レーダーや航空機による観測が要望される分野である。図3に積雲内での測定の一例を示した。Scottのモデル計算では雲水量の分布も一様で、平均雲水量を用い、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の分布もしたがって一様であるとしている。

陸性雲、海洋性雲が降水に変換する時間は各々20、8分とし、降水粒子が雲内を通過する時間を9分としている。また雲底下におけるwashout効果として直径1~10μmの巨大SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>粒子の降水粒子による捕集効率を0.3と仮定している。なお雲内でのSO<sub>2</sub>のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>への変換は本モデルでは考慮していない。

以上の仮定の下にSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>粒子を核とした雲粒生成、降水粒子による雲粒の捕集によるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の降水の除去率を求めた。

その結果洗浄比が

$$\begin{aligned} \text{洗浄比} &= \frac{\text{降水中SO}_4\text{濃度 (g/g)}}{\text{空气中SO}_4\text{濃度 (g/g)}} \\ &= \frac{14000M_s(t)}{S_0 R^{0.88}} + \frac{750(1 - 4.41 \times 10^{-2} R^{-0.88})}{1.56 + 0.44 \ln R} \end{aligned} \quad (1)$$

で与えられる。

R: 降雨強度(mm/h),  $M_s(t)$ : 降水中に含まれるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の濃度(g/m<sup>3</sup>(空気)), t: 時間, S<sub>0</sub>: 雲

底における $SO_4^{2-}$ 濃度( $g/m^3$ )である。

### 5 降水の物質取り込み機構(温暖前線の雨域)

Hobbsらは温暖前線からの降雨についてまず降水機構をモデル化し<sup>11)</sup>、更に物質取り込み機構を<sup>12)</sup>組み込んで、大気中及び降水中の物質の濃度の関係を求めた。

降水モデルでは上昇する過冷却雲層中で上空より落下した氷晶が成長するBergeron型機構(図7参照)を考えた。ただし100km以上にわたり0.1~0.2m/sのゆっくりした速度で雲が上昇する場合と、30kmの小規模で0.7m/s以上の速度で上昇する場合の両者を考えている。

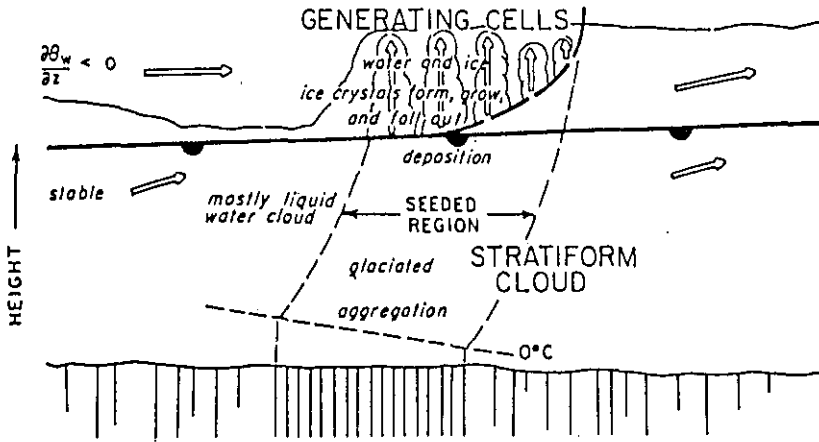


図7 温暖前線の降雨機構<sup>11)</sup>

$\theta_w$ : Wet adiabatic potential temperature.

二次元モデルを考えているが、雲滴、氷晶は単分散の分布であると仮定している。しかし雨滴、雪粒(球形と仮定)の粒度分布は各々Marshall-Palmer, Gunn-Marshall分布で示されるとしている。氷晶核数の温度依存性はFletcher<sup>13)</sup>の表を用いた。過冷却雲の頂における雪の混合比はレーダーの反射測定より求められる。水蒸気混合比、温度、圧力の初期モデル場は温暖前線降雨帯の近傍での探査データより決定した。水平、垂直気流速はドプラーレーダーで測定し、モデル内では一定とした。したがって雲物理過程の力学過程への効果は考慮していない。

水雲、氷雲、雨、雪、水蒸気に伴う水及び温度に対する連続方程式を有限差分法で定常値になるまで積分する。この積分計算により雲滴、雪粒子、雨滴の大気中の分布を求めることができる。

硫黄化合物として $SO_2$ 、 $SO_4^{2-}$ のみを考慮した場合、雲中におけるそれらの収支は次式で与えられる。

$$\begin{aligned}\frac{dq_{SO_2}}{dt} &= PC 1 - PC 2 - PC 9 \\ \frac{dq_{ds}}{dt} &= -PC 3 - PC 4 - PC 5 - PC 6 \\ \frac{dq_{scw}}{dt} &= PC 3 + PC 4 - PC 7 + PC 8 + \frac{3}{2}PC 2 \\ \frac{dq_{ss}}{dt} &= PC 6 + PC 8 - PC 10 \\ \frac{dq_{sr}}{dt} &= \frac{3}{2}PC 9 + PC 5 + PC 7 + PC 10\end{aligned}$$

$q_{SO_2}$ ,  $q_{ds}$ ,  $q_{scw}$ ,  $q_{ss}$ ,  $q_{sr}$ は各々 $SO_2$ , 粒子状 $SO_4^{2-}$ , 雲水中の $SO_4^{2-}$ , 雪中の $SO_4^{2-}$ , 雨中の $SO_4^{2-}$ の濃度である。

- PC 1 : 雲水中への $SO_2$ の吸収
- PC 2 : 雲滴中の亜硫酸の酸化
- PC 3 :  $SO_4^{2-}$ の雲核としての作用による洗浄
- PC 4 : ブラウン運動に基づく拡散による洗浄
- PC 5 :  $SO_4^{2-}$ 粒子の雨滴への取り込み
- PC 6 :  $SO_4^{2-}$ 粒子の雪への取り込み
- PC 7 : 自動酸化及び雲滴の雨滴への併合に伴う $SO_4^{2-}$ の取り込み
- PC 8 : 雲滴の雪への併合に伴う $SO_4^{2-}$ の取り込み
- PC 9 : 雨水中の酸化
- PC 10 : 雪より雨への融解に基づく移動

降水中の亜硫酸の酸化は $O_3$ ,  $H_2O_2$ の溶入によるものとし,  $O_3$ 濃度は50ppb, 降水滴中の $H_2O_2$ 濃度を $1.2 \times 10^{-5} M$ としている。 $SO_4^{2-}$ の雲核としての取り込みによる洗浄係数を0.7とした。

初期の $SO_2$ ,  $SO_4^{2-}$ の高度分布について米国等のバックグラウンド分布と思われるGeorgii<sup>(4)</sup>等の観測値を用いた。なお各PCの機構については文献17)等を参照されたい。

計算結果より, 雲中の上昇気流速が小さいとき(Case I)には, 雲滴の蒸発による氷晶の昇華成長が生じるので, 雲水量が零となる。他方上昇気流速が大きいとき(Case II)には雲水量も大きく, したがって降水量も大きい。また雲底高度もIIの方がIより低くなり, したがって雲底下洗浄の効果が小さくなる。またIでは雲滴が少ないので, 核作用による洗浄が少なく, 上空での $SO_4^{2-}$ 粒子濃度もIIより高い。またIの場合降水中への $SO_4^{2-}$ の取り込みは主として $SO_4^{2-}$ 粒子の降水粒子への直接的な捕集による。

IIでは $q_{sr}$ が降雨量 $q_r$ に比例するが, Iでは $q_r$ ,  $q_{sr}$ の分布が一致しない。これはIIでは雪粒子による雲滴の捕集がIに比較して大きな役割をもっているからである。また雨水中の $SO_4^{2-}$ 濃度はI, IIのいずれでも最初高濃度で, それから濃度が低下する点は同じであるが, Iでは終期にまた増加する現象がみられる。IIの方がIよりも $SO_4^{2-}$ の降下量が約5倍も高い。

I, IIの核作用による洗浄効率は各33, 68%であるが、これも雪粒子による雲滴の捕集の重要性を示唆している。また核作用も伴わぬ $\text{SO}_4^{2-}$ の洗浄はI, IIの場合各20~50%, 20%である。

雲底下洗浄の寄与率はIでは約50%と大きい、IIでは常に20%以下である。

従来長距離輸送モデルにおいて洗浄係数を一定とする場合が多いが、この妥当性を調査している。一定の洗浄係数の場合には雲に取り込まれた $\text{SO}_x$ と降水による $\text{SO}_4^{2-}$ 沈着量の間に比例関係があることになる。

IIの場合にこの点の検討を行ったが、雨水中の $\text{SO}_2$ より $\text{SO}_4^{2-}$ への変換に関連しては上記の関係は非線型である。核作用に基づく洗浄については非線型とはならない。

降雨の開始時に雨水中の物質濃度が最高で、その後濃度が低下する点について、従来雲底下洗浄による雲底下の物質濃度の低下に基づくといわれている。しかしII型の場合には雲底下洗浄の効果は全 $\text{SO}_4^{2-}$ 降水量中わずかに過ぎない。また積雲からの降雨についても同様な結果が得られている。したがって上記の現象は必ずしも雲底下洗浄のみで説明されず、先にも述べたように雲中洗浄によってもそのような現象が出現する可能性がある。

以上のモデルの重要な指摘点は次のようである。すなわち上昇気流の差異とそれに伴う雲や降雨型の差異により、 $\text{SO}_2$ や $\text{SO}_4^{2-}$ 粒子の降雨による沈着状態に大きな差が生じること、核作用に伴う洗浄が大きい、 $\text{H}_2\text{O}_2$ による $\text{SO}_2$ の酸化があると10~45%程度 $\text{SO}_4^{2-}$ 沈着量を増加すること、洗浄係数が必ずしも一定でないこと等が示されている。

## 6 洗浄係数, 洗浄比

既に述べた点でもあるが、大気物質の湿性沈着を考える場合、洗浄係数、洗浄比が最も重要な因子であろう。先にも述べたとおり、現在用いられている長距離輸送モデル中ではこれらの因子は一定として取り扱われている。しかし各研究者の与えた値は同一ではない。例えば $\text{SO}_2$ について $(3\sim48)\times 10^{-5}/\text{s}$ 、 $\text{SO}_4$ について $(0.4\sim1.9)\times 10^{-5}/\text{s}$ の幅がある<sup>15)</sup>。したがってこれらの因子に与える降雨量等の効果を知る必要がある。

最近Barrie<sup>2)</sup>が雨水分析データを用いて洗浄比に及ぼす各種の効果を調べている。我が国でも最近雨水の分析が盛んになったが、その点Barrieの解析法は参考になると思われる。

Barrieは $W = Wp(1 + E)$ の関係より出発した。 $W$ : 粒子, ガスの両先駆物質を含めた洗浄比,  $Wp$ : 粒子についての洗浄比,  $E$ : 洗浄増加因子である。 $E$ が場所, 降雨型にのみ依存する場合(I),  $E = f k_0 / FK_0$ のとき, 言い換えれば雲中に入ったガスの中一定の割合 $f$ で粒子状物質に変換される場合(II) ( $F$ : 注として凝結により取り込まれた粒子成分の割合,  $k'_0/k_0$ : 雲底に入った $\text{SO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ の比で地表での比と等しいと仮定),  $E = A / FRK_0$ のとき, すなわち一定量のガスが粒子に変換される場合(III) ( $A$ : 雲中での $\text{SO}_2$ の酸化で生じた $\text{SO}_4^{2-}$ の濃度,  $R$ : 雲底と地上での $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度比)の3ケースを考え解析している。その結果以下の結果が得られた。

(1) 日平均洗浄比は対数正規分布する。

(2) I について、 $WS \propto P^{-0.365 \pm 0.028}$ 、 $WN \propto P^{-0.317 \pm 0.035}$  ( $P$ : 降水量 (mm)) の関係が得られた。  
 $WS$ 、 $WN$  は各  $S$ 、 $N$  に対する洗浄比である。これと比較されるデータとして次のものがある。

Georgii, Weber	………	降雨中 $SO_4^{2-}$ 濃度	$\propto P^{-0.33}$
Gutz	………	$Wp(Zn)$	$\propto P^{-0.24}$
Hicks, Shannon	………	$Wp(Ce^{+4}, Zr^{95})$	$\propto P^{-0.36}$
Scott ((1) 式参照)	………	$Wp$	$\propto R^{-0.27}$

( $R$ : 降水強度)

Hegg 等の計算 ……………  $W \propto P^{-0.19}$

(3)  $E$  の項の重要性より雲内での  $SO_2$  の酸化の寄与度が分かる。例えばモデル II では  $f$  は雨の場合には零とかなり異なった値をとるが、雪の場合には零に近い。また  $K'f$  の方が  $f$  よりも現象をよく表現しており、その点でモデル III の方が現実に近い。これは例えば  $SO_2$  の酸化が  $H_2O_2$  の量により支配されているためかも知れない。総体的に言えば、雲内での  $SO_2$  の酸化により生成された  $SO_4^{2-}$  の寄与は 42~52% である。他方雪の中では 20% 以下である。

(4)  $NO_3$  の洗浄比  $WN = (\text{雨水中の } NO_3^-) / (\text{空気中の } NO_2)$  についても議論しているが、 $HNO_3$  のデータがないのでそれ以上ふれないことにする。

いずれにしても洗浄係数、洗浄比について今後更に研究を続ける必要があろう。

## 7 降水の統計学

酸性雨のように長期的な影響を見る場合、長期的な物質の降下を知る必要がある。 $SO_2$ 、 $NO_x$  の発生源と  $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$  の降下量に関連づけるモデルにおいてもその点を考慮しなければならない。ところが降水現象は不規則な統計現象であって、それをいかにモデルに取り込むかについて工夫を要する。

Venkatram<sup>16)</sup> は Rodhe と Grandell<sup>17)</sup> の雨の統計法を応用して次のように乾期と雨期の洗浄効果をモデルに取り入れた。もっとも Venkatram のモデルでも乾期、雨期の洗浄係数  $\lambda_d$ 、 $\lambda_w$  は各々一定として取り扱っている。問題は乾期、雨期の変化の取り扱い方である。例えば雨の期間は個々の雨について異なるが、その平均値を  $\tau_w$  とする。同様に平均乾期は  $\tau_d$  である。

長距離輸送モデルにおいて洗浄効果と拡散効果は無関係であると仮定する。

$G_d$ 、 $G_w$  は大気中の  $SO_2$  の中乾期、降水期における相対濃度、 $S_d$ 、 $S_w$  は大気中の  $SO_4^{2-}$  の中乾期、降水期における濃度であるとすると、それらの変化は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \frac{dG_d}{dt} &= -\lambda_d G_d - k_d G_d - \frac{1}{\tau_d} G_d + \frac{1}{\tau_w} G_w \\ \frac{dG_w}{dt} &= -\bar{\lambda}_w G_w - k_w G_w - \frac{1}{\tau_w} G_w + \frac{1}{\tau_d} G_d \\ \frac{dS_d}{dt} &= -\bar{\lambda}_d S_d + \frac{3}{2} k_d G_d - \frac{1}{\tau_d} S_d + \frac{1}{\tau_w} S_w \end{aligned}$$

$$\frac{dS_w}{dt} = -\lambda_w S_w + \frac{3}{2} k_w G_w - \frac{1}{\tau_w} S_w + \frac{1}{\tau_d} S_d$$

$k_d$ ,  $k_w$ は各々乾期, 降水期における $SO_2$ より $SO_4^{2-}$ への変換速度である。 $\lambda_d$ ,  $\lambda_w$ 及び $\lambda_d$ ,  $\lambda_w$ は各々 $SO_2$ 及び $SO_4^{2-}$ の乾期, 降水期における洗浄係数である。

上の方程式の解は

$$G_d = \sum_{i=1}^2 A_{di} e^{\alpha_i t}, \quad G_w = \sum_{i=1}^2 A_{wi} e^{\alpha_i t}, \quad S_d = \sum_{i=1}^2 B_{di} e^{\gamma_i t} + \sum_{i=1}^2 \beta_{di} e^{\alpha_i t},$$

$$S_w = \sum_{i=1}^2 B_{wi} e^{\gamma_i t} + \sum_{i=1}^2 \beta_{wi} e^{\alpha_i t}$$

で与えられる。しかし解の詳細はVenkatramの原文に譲ることにする。この解と拡散効果の解をかけあわせると、 $SO_2$ ,  $SO_4^{2-}$ の濃度変化が求められる。また上式の右辺第1項より沈着量も求められる。Venkatramはこの方法で五大湖地方のSの沈着量を推定している。

## 8 まとめ

酸性雨機構を考える場合、酸性物質の空間分布、特に鉛直分布、雲の中の気流分布、特に雲底における気流、また暖かい雨かBergeron型の雨かの降雨機構の差が重要である。一般に暖かい雨は赤道地方に、Bergeron型の雨は高緯度地方で多いものと思われる。また以上の機構の中での重要な因子として、雲滴、氷粒子、雨滴の粒度分布、雲水量、鉛直気流速がある。

大気物質の湿性沈着、長距離輸送モデルにおいて、現在洗浄係数、洗浄比は一定であるとして取り扱っているが、実際には降水量や降水型、雲中の化学反応等の複雑な関数である。現在降水量等との関係が実測やモデル計算より求められているが、今後更に詳細な関係を求める必要がある。更に年間の沈着量をモデルより求めるための降水の統計処理法を開発する必要がある。

## 引用文献

- 1) Ohta, S., T.Okita. and C.Kato (1981): A numerical model of acidification of cloud water. J. Met. Soc. Jpn., **59**, 892-901.
- 2) Barrie, L.A. (1985): Scavenging ratios, wet deposition, and in-cloud oxidation: An application to the oxidation of sulphur and nitrogen. J. Geophys. Res., **90**, D3, 5789-5799.
- 3) Okita, T. (1980): Research on sulfate, nitrate and nitric acid in Kanto area. Proceedings 5th US-Japan Conference on Photochemical Air Pollution, Environment Agency Japan, 149-216.
- 4) Pruppacher, H.R. and J.D.Klett (1980): Microphysics of Clouds and Precipitation. D.Reidel Publishing Company, 714p.
- 5) Warner, J. (1970): On steady-state one-dimensional models of cumulus convection. J. Atmos. Sci., **27**, 1035-1040.
- 6) Byers, H.R. (1959): General Meteorology. McGraw-Hill, New York.
- 7) Hobbs, P.V., T.J.Matejka, P.H.Herzogh, J.D.,Locatelli and R.A.Honze,Jr. (1980): The mesoscale and microscale structure and organization of clouds and precipitation in midlatitude cyclones.

- I: A case study of a cold front. *J. Atmos. Sci.*, **37**, 568-596.
- 8) Carbone, R.E. (1982) : A severe frontal rainband I: Stormwide hydrodynamic structure. *J. Atmos. Sci.*, **39**, 258-279.
- 9) Scott, B.C. (1978) : Parameterization of sulfate removal by precipitation. *J. Appl. Met.*, **17**, 1375-1389.
- 10) Kadowaki, S. (1976) : Size distribution of atmospheric total aerosols, sulfate, ammonium and nitrate particles in the Nagoya area. *Atmos. Environ.*, **10**, 39-43.
- 11) Rutledge, S.A. and P.V.Hobbs (1983) : The mesoscale and microscale structure and organization of clouds and precipitation in midlatitude cyclones VIII A model for the seeder-feeder process in warm-frontal rainbands. *J. Atmos. Sci.*, **40**, 1185-1206.
- 12) Hegg, D.A., S.A.Rutledge and P.V.Hobbs (1984) : A numerical model for sulfur chemistry in warm-frontal rainbands. *J. Geophys. Res.*, **89**, 7133-7147.
- 13) Fletcher, N.H. (1962) : *The Physics of Rainclouds*. Cambridge University Press, 386p.
- 14) Georgii, H.W. (1978) : Large scale spatial and temporal distribution of sulfur compounds. *Atmos. Environ.*, **12**, 681-690.
- 15) Eliassen, A. (1980) : A review of long-range transport modeling. *J. Appl. Met.*, **19**, 231-240.
- 16) Venkatram, A., B.E.Ley and S.Y.Wong (1981) : A statistical model to estimate long-term concentrations of pollutants associated with long-range transport. *Atmos. Environ.*, **16**, 249-258.
- 17) Rodhe, H. and J.Grandell (1972) : On the removal time of aerosol particles from the atmosphere by precipitation scavenging. *Tellus*, **24**, 442-454.

## D. 大気物質の計測

Measurements of Atmospheric Species



1

## 大気中のラジカル計測

### Measurements of Radical Concentration in the Stratosphere

井上 元<sup>1</sup>

Gen INOUE<sup>1</sup>

#### 要 旨

地球規模大気汚染に関連したOHラジカルの大気化学における役割を総説した。更にOH検出の歴史についてもまとめた。OH検出のための新しいレーザー励起蛍光法を提案したが、これは都市大気汚染にも応用できる。本方法は最新の技術とシミュレーション計算に基づくものである。本方法でHO<sub>2</sub>ラジカルも検出できる。

#### Abstract

In this proposal paper, the role of OH radical in the atmospheric chemistry has been reviewed shortly in view of the global air pollution. Further, the history of OH detection is reviewed. A new laser-induced fluorescence method is proposed to detect OH radicals, which is also applicable to the urban atmosphere. This method is based upon recent new techniques and simulation calculations. HO<sub>2</sub> radicals will be detected as well by this method.

#### 1 序

大気中の微量成分の増大が、地表から発する赤外放射の再吸収を増やし、地球の気温を上昇させることが重視されだした。人間活動によって増加しつつある微量成分としてはCH<sub>4</sub>、O<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>O、CFC's等がある。既にそれらのガスによる赤外放射再吸収の効果は認められているものの、全体としての地球の温度の上昇ははまだ明確に認められるには至っていない<sup>1)</sup>。

しかし、以上のガス濃度の上昇が予想されており、したがってその挙動に注目せねばならない。CH<sub>4</sub>のシンクはOHとの反応が主であると考えられる。



直接的に証明されたわけではないが、大気中でのOH濃度は減少しつつあると言われている<sup>1)</sup>。CH<sub>4</sub>やCOの増加はOHの濃度を減少させるかどうか、そのためにCH<sub>4</sub>やCOの増加が加速される

---

1. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

かどうかなどを明らかにすることが重要になってきている。

さらに一般的に言うと、大気中に排出される化学物質が化学反応を起こし、より安定な物質に変質し除去される一連のプロセスの中で、ラジカルを含む反応、とりわけその反応の第一ステップとなるOHラジカルとの反応が、大変大きな役割を果たしていることは改めて言うまでもない。したがって、当面する温室効果による地球規模の温暖化や酸性雨などの現象解明や予想のためにも、また、さらに一般的に大気化学のより深い理解のためにも、OHを始めとするラジカル種を大気中で測定することは極めて重要である。このためには、これらの分子の分光学的性質、反応性等基礎的研究と、それを定量的に測定するための測定装置、手法の開発が必要とされる。

ここではOHラジカルの果たす役割を概観しその重要性を明らかにした上で、従来のOH測定法開発の歴史を述べ、その問題点をどう克服するかを論じ、新しい手法を提案する。

## 2 OHラジカル計測上の基礎研究の重要性

物質の光化学反応(光酸化反応)のモデルをつくるには、 $H_xO_y$ を含む光化学反応サイクル、特にOHのそれについて、化学反応の素過程の研究やスモッグチャンバー実験が必要とされる。

図1に $H_xO_y$ 、 $N_xO_y$ 、 $O_3$ の主要な生成変質過程を簡略化して示す。ここでRHは炭化水素一般を示し、Mは脱活性(Quenching)衝突の相手を代表し、実際には大気主要成分である $N_2$ 、 $O_2$ 、 $H_2O$ である。HRは不均一反応による除去(heterogeneous removal)を示す。図から明らかなように $H_xO_y$ 、 $N_xO_y$ 、 $O_3$ らの種類は十数種にすぎないが、相互に複雑に化学反応を起こしており単純ではない。ここには炭化水素の変質過程は含まれておらず、炭化水素の反応性・光分解性、

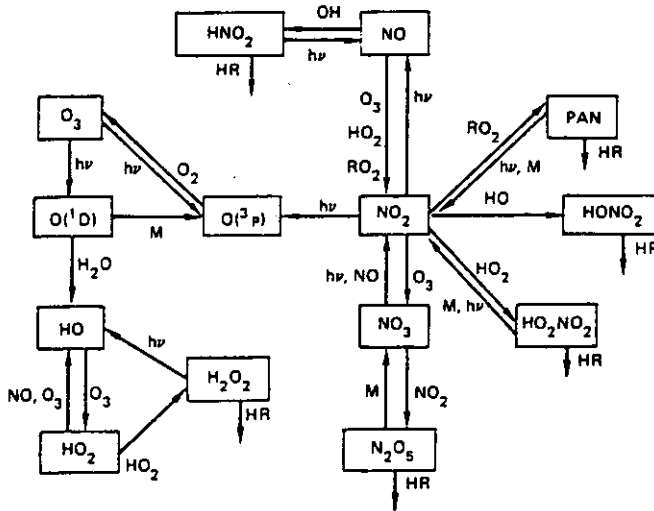


図1 主な大気中での $H_xO_y$ 、 $N_xO_y$ 、 $O_3$ の反応

Mは $N_2$ と $O_2$ 、HRは不均一反応による除去、 $h\nu$ は光照射を示す。

その反応生成物の多様性を考えると、その全体像を明らかにするには極めて膨大な知識が必要とされることが、安易に予想されよう。しかしながら、その反応を理解する上で鍵となる反応はそれほど多くはない。この内、OHを含む反応は重要である。

対流圏内の微量成分が光酸化反応を起こす上でOHが果たす役割とその生成物を抜き出して図2に示す。都市大気ではOHの光化学的起源はHONOの光分解、アルデヒドの光分解とそれに続く一連の反応であるが、一般の対流圏ではO<sub>3</sub>の光分解によって生成した励起状態の酸素原子 O(<sup>1</sup>D)とH<sub>2</sub>Oとの反応である。O<sub>3</sub>はHartly bands(200~320)ではλ<315nmで次のような光分解が起こり励起状態の酸素原子 O(<sup>1</sup>D)が生成する。



O(<sup>1</sup>D)→O(<sup>3</sup>P)+hνは禁制遷移なので起こらず、衝突(反応)がなければその寿命は110sもある。実際にはそのほとんどが大量に存在するO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>により脱活性され安定なO(<sup>3</sup>P)となる。



しかしその一部はH<sub>2</sub>Oと反応しOHラジカルを生成する(表1)。

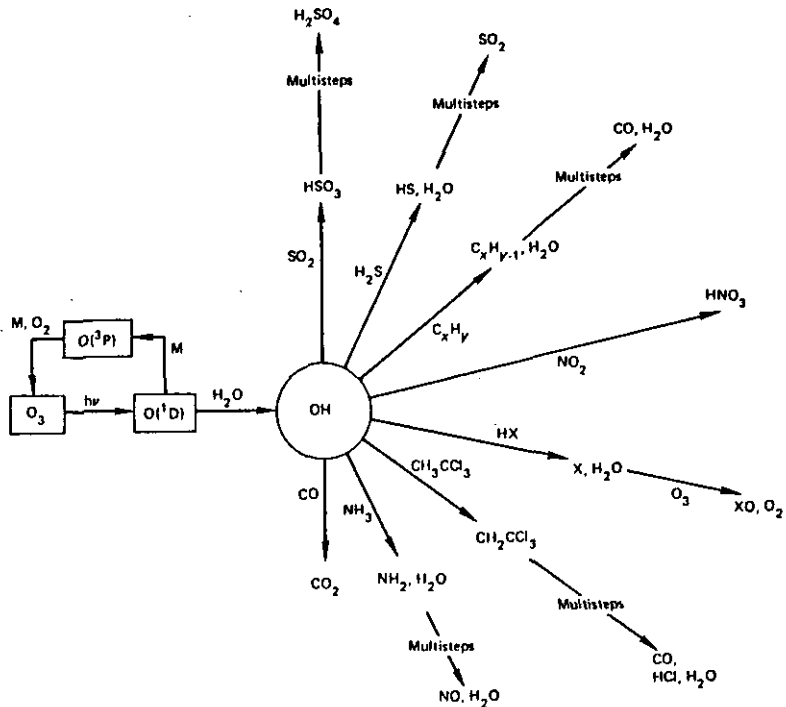


図2 対流圏での微量成分の酸化反応におけるOHの役割

表1 O(<sup>1</sup>D)の反応速度定数と生成物

反応物	生成物	反応速度定数( $10^{-10}\text{cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> (b <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )+O( <sup>3</sup> P)	0.75 ± 0.15
N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> +O( <sup>3</sup> P)	0.55 ± 0.15
CO	CO+O( <sup>3</sup> P)	0.75 ± 0.15
O <sub>3</sub>	O <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> (a <sup>1</sup> Δ <sub>x</sub> <sup>3</sup> Σ)	5.0 ± 2.5
CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> +O( <sup>3</sup> P)	1.8 ± 0.3
H <sub>2</sub> O	2OH	3.5 ± 0.6



これがOHの主たる生成プロセスである。これらの基礎的プロセスは1970年代までには基本的には解明されているが、例えば、これらの反応速度が対流圏と地上の温度でどう違うかなど解明されるべき問題は多い。

次にこの反応で生成したOHは対流圏では主としてCOやCH<sub>4</sub>と反応する。



ここで生成したHやCH<sub>3</sub>はO<sub>2</sub>と速やかに反応しHO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>を生成する。



HO<sub>2</sub>ラジカルはNO<sub>x</sub>か他のラジカルと反応する他ないので、NO<sub>x</sub>の少ない状態ではかなり高濃度に達する。分光学的には紫外と近赤外に吸収があるが、紫外光では光分解するので後述するようなレーザー蛍光法で検出することができない。近赤外での蛍光は測定されているが、禁制遷移に近いのでレーザー蛍光法で検出されていない。

後続する反応としては



によって再びOHを生成するか、



のようなラジカル・ラジカル反応によって安定化合物となる。ここで生成したH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>は再び光分解

してOHを二つ生成するから、一時的リザーバーとなるが本当のシンクとはならない。



またNO<sub>2</sub>との三体衝突によっても除去される。



過硝酸は低温では安定であるが300Kでは10s程度の寿命で再びHO<sub>2</sub>とNO<sub>2</sub>とに熱分解する。

### 3 OH反応によるCO, CH<sub>4</sub>の除去

OHの濃度が  $6 \times 10^5$  molecules/cm<sup>3</sup> であると仮定すると、COの寿命は2か月、CH<sub>4</sub>は7か年、C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>は10時間となる。OH以外の物質との反応によりCOやCH<sub>4</sub>が除去される割合は極めて小さいから問題とならない。実際にはOHの濃度は後述するように極地で小さく赤道で大きくなるし、また季節変動もあるので、この寿命は大まかなものである。実際に測定されたCOの分布は高い所で150~200ppbvであるが、高度によって3倍程度異なるし、また、夏期には濃度が高いこともわかっている。この原因についてはいまだ説明されておらず、したがって寿命の評価も容易ではない。

CO+OHの反応(5)は精力的に研究されているが<sup>2)</sup>、その温度依存性・圧力依存性が充分正確に求まっていない。また、O<sub>2</sub>の存在がその反応速度に影響を与えているとも言われており、反応(5)よりも、

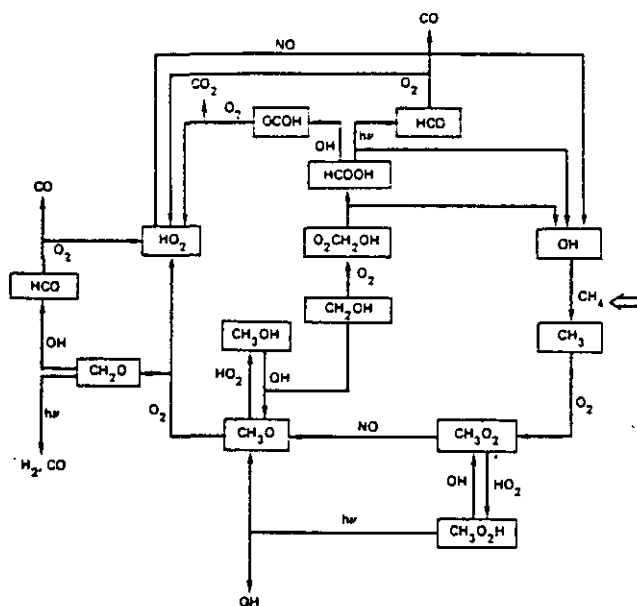


というスキームで反応するという説もある<sup>3)</sup>。実際Ab initio計算では反応(5)の出口には高いバリアーがあり、トンネル効果ないしは(18)のような反応が予想されている。しかし、OHの反応速度がOHのそれとあまり異ならないことから<sup>4)</sup>、トンネル効果という説明には疑問がある。

他方、CH<sub>4</sub>とOHとの反応速度は小さいため、その濃度はほぼ均一で1.6ppmvと言われているが、北半球で若干大きいという報告もある。

CH<sub>3</sub>の反応はNOが十分にあれば図3に示すような経路でCH<sub>2</sub>Oを経てCOにまで酸化される。



図3 対流圏でのCH<sub>4</sub>の酸化反応機構

しかしながら、NOが少ない場合にはCH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>がCH<sub>3</sub>Oに変換されないため、ラジカル・ラジカル反応が起こり



となり<sup>5)</sup>、CH<sub>3</sub>OOHが生成する。CH<sub>3</sub>OOHはH<sub>2</sub>COのように容易に光分解せず<sup>6)</sup>、結局は不均一反応によって除去されるか、OHと反応するが、その速度や生成物は解明されていない。

以上に述べてきたように、OHの生成と消滅、COやCH<sub>4</sub>との反応とその速度、反応の生成物とそのfateなど、かなりわかってきたことは確かだが、モデル化に必要な情報でまだ測られていない反応が数多く残されている。また、既にわかっているとされている反応速度も直接的に測定されたものはむしろ少ないので、さらに様々な方法で追試されねばならない。

#### 4 大気中のOHの測定の方法及び歴史

OHラジカルの測定法としては、化学的方法、共鳴光蛍光法、レーザー吸収蛍光法がある。

4.1 化学的方法

OHとの反応速度が既知の物質Aの濃度減衰速度からOHの濃度を推定する方法であるが、例えばO<sub>3</sub>との反応のような他にその物質Aの除去プロセスが併存しているかどうか、野外では移流・拡散によりAの濃度が変化するかどうかとも評価しなくてはならない。そのような妨害が無い場合、OH濃度が比較的高い場合には反応速度の測定精度の範囲内でOH濃度の絶対値が推定できる。またOH濃度が大変低い場合でも、長時間にわたる減衰を測定することができれば、物質Aの濃度測定の誤差範囲で、長時間のOH濃度の平均値を求めることができる。

例えば、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+NO<sub>x</sub>+Airの混合物に太陽光を照射するとC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>は減衰するが、その変化は次の式で与えられる。

$$\frac{d(C_3H_6)}{dt} = -k_2[O_3][C_3H_6] - k_3[OH][C_3H_6] \quad (26)$$

ここで、k<sub>2</sub>、k<sub>3</sub>はそれぞれO<sub>3</sub>、OHとC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の反応速度である。これを積分して

$$\ln \frac{(C_3H_6)_t}{(C_3H_6)_0} + k_2 \int_0^t [O_3] dt = -k_3 [OH]_{av} t \quad (27)$$

となる。ここで[OH]<sub>av</sub>はOHの時間0～tの間の平均濃度である。図4にスモッグチャンバーで測定された例を示すが、200～480分の間でC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>はほぼ指数関数的に減衰し、その傾き $-\frac{d(C_3H_6)}{(C_3H_6) dt}$ は3.85×10<sup>-3</sup>min<sup>-1</sup>となる。このうち、O<sub>3</sub>によるC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の減衰は32%であり、[OH]<sub>av</sub>は1.7×10<sup>6</sup> molecules·cm<sup>-3</sup>と求まった<sup>7)</sup>。

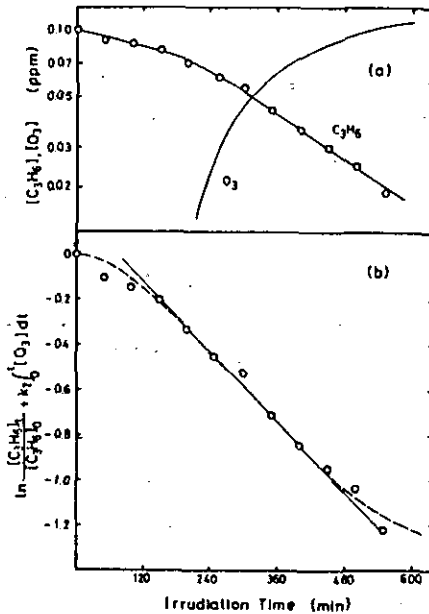


図4 スモッグチャンバー内でのC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>とO<sub>3</sub>の減衰  
初期条件は[C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]=0.1, [NO<sub>2</sub>]=0.001, [NO]<sub>0</sub>=0.033ppm, NO<sub>2</sub>の光分解速度k<sub>1</sub>=0.16min<sup>-1</sup>.

## 4.2 共鳴光蛍光法

OHの分光学的性質を利用した測定である。OHの $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{1/2,3/2}$ の遷移に伴う308nmの発光は古くから知られており、分光学的に詳細に研究されている<sup>8)</sup>。特に、 $A^2\Sigma^+$ の発光寿命、消光断面積、前期解離及びA-X遷移の強度の回転量子数依存性などがわかっている。

$H_2O/Ar$ の放電気体から強いOHの発光があるので、原子吸光法と同様に、非分数型の吸光測定が可能である(図5)<sup>9)</sup>。しかし原子の場合とは異なり、OHの発光はその回転に伴う構造を持っており、その発光強度分布は放電管の気体の温度を反映している。放電管の温度は測定すべき気体のそれより高いため、試料ガスによる光吸収は低い回転レベルからの発光に限られ、高い回転レベルからの発光は吸収されない。このため、吸光度は試料ガス中のOHの濃度に対し直線関係にない(図6)。また、OHのA-X遷移は蛍光寿命0.8 $\mu$ s程度の弱い遷移であり原子の許容遷移( $\sim 10$ ns)に比べると感度は著しく悪い。

吸光法に比べて蛍光法は上述の欠点を持たない。試料ガスにOHの共鳴光を照射すると試料中のOHはこの光を吸収し、その一部は他の分子との衝突により脱活性するが、一部は再び蛍光を発する。蛍光の出る方向は均一であるから、照射した共鳴光と直角の方向から蛍光を測定すれば放電管からの光を避けて光のみを測定することができる。この場合、吸収された光に比例した蛍光が測定される。蛍光は共鳴ランプの光に比べると4けた以上も弱い、強い光の微かな変化(光吸収量)よりも弱い光の強度(蛍光強度)の方がはるかに精度よく測定できるため、大変有力な方法である(図7)。

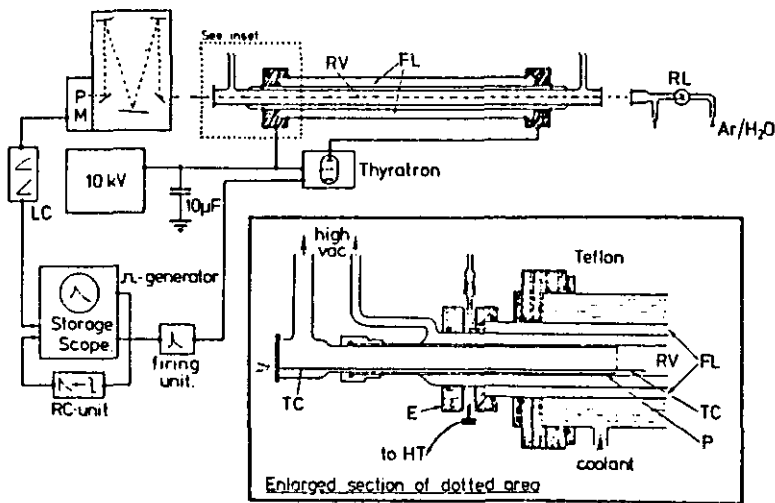


図6 OHの時間分解-共鳴吸収測定装置

- |             |                  |
|-------------|------------------|
| RL: OH共鳴ランプ | FL: 光分解用フラッシュランプ |
| RV: 反応容器    | PM: 光電子増倍管       |
| LC: 対数変換回路  | E: 電極            |
| TC: 熱電対     | P: パイレックスガラス     |



この方法はOHの反応速度の測定に用いられ大きな成功をおさめた<sup>10)</sup>。この場合、N<sub>2</sub>のスパーク放電等によるせん光によりH<sub>2</sub>Oを光分解して生じたOHが、時間と共に減衰する速度を直接的に蛍光強度の減衰として測定しようとするものである。この減衰速度を反応相手(例えばCH<sub>4</sub>)として加えた気体の圧力に対してプロットすると両者は直線関係にあり、反応速度はその直接の傾きから求まる。この際の実験条件として副反応の寄与をどう見積もるかが重要である。例えば、

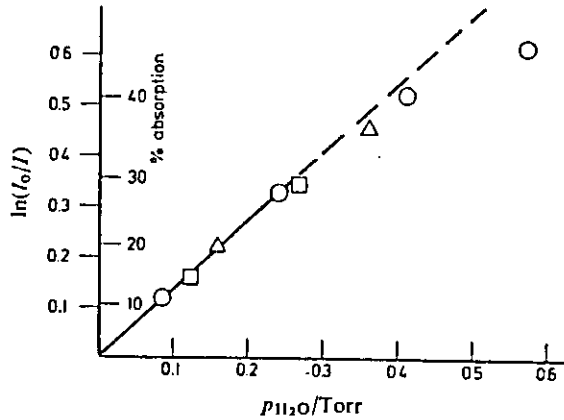


図6 H<sub>2</sub>Oの光分解によって発生させたOHによる共鳴光吸光度とH<sub>2</sub>Oの圧力の関係  
30%以下ではベアの法則が成立している。バッファガス(He), O: 37Torr, Δ: 86Torr, □: 113Torr.

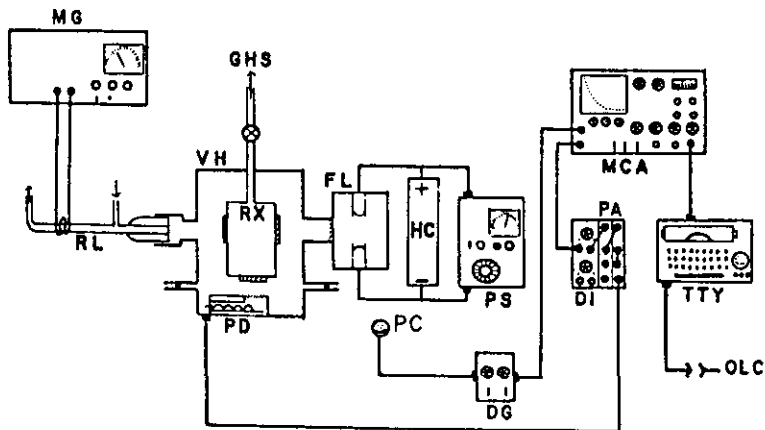


図7 フラッシュ光分解-共鳴蛍光法によるOHの反応速度測定装置  
 RL: 共鳴ランプ      MG: マイクロ波発生器      PS: パワーサプライ  
 FL: フラッシュランプ      RX: 反応容器      VH: 真空容器  
 PD: 光検出器      PC: 光電管      DG: 遅延時間発生器  
 PA: パルス増幅器      DI: 電圧ディスクリミネーター      MCA: マルチチャンネルアナライザー  
 TTY: テレタイプ      OLC: ユニバックコンピューター

CH<sub>4</sub>+OHの反応速度は、この反応生成物であるCH<sub>3</sub>とOHの反応速度に比べ5けたも小さいため<sup>2)</sup>、もしCH<sub>3</sub>の濃度がCH<sub>4</sub>の濃度の10<sup>-6</sup>程度以上となると反応速度が1割以上の影響を受ける。CH<sub>3</sub>の濃度は初期のOH濃度に比例するから、OHの初期濃度を小さくすることが必要である。第二に、OH濃度は指数関数的に減衰するので、信号強度の対数を時間に対してプロットし、その傾きから反応速度を求めるが、この際、信頼できる値を得るためにはOHの濃度が少なくとも2けたの範囲で測定されることが必要である。このことは3けたのダイナミックレンジを持つことを意味するが、100 $\mu$ s程度の時間内に3けたの精度で測定するのは容易ではない。共鳴蛍光法は、蛍光強度測定に光電子増倍管、データ処理にマルチチャンネルアナライザーを用いることにより感度とダイナミックレンジを上げることができ大変有効な方法である。

全く同様な方法がAnderson<sup>11)</sup>によって大気中の原子やラジカルの測定に用いられた。当初は酸素のマイクロ波放電によって得られる酸素原子の130.4nmの共鳴線を用い、高度25km以上で $5 \times 10^7 \text{cm}^{-3}$ 程度の酸素原子の濃度測定に成功した。同様の装置を用いOHの濃度測定にも成功し(1976年)、 $10^7 \text{molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$ 程度の値を得た<sup>12)</sup>(図8)。

大気中での分光学的測定には、実験室での測定に比べ幾つかの困難がある。第一に、光学的測定が太陽光によって妨害される。第二に、大気中のN<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>によるレイリー・ラマン散乱による迷光が大きい。これは特に下層大気では大きな問題となる。第三に、エアロゾルがあると強いミー散乱によって測定は不可能となり、場合によっては測定器に損傷を与える。第四に、大気中の圧力・組成によりOHの蛍光収率が変化する。特にH<sub>2</sub>Oの濃度変化による影響は大きい。第五に、大気中の温度によって光吸収するOHの回転分布が変わるため、見掛け上の共鳴光の吸収量が変わるので、温度補正が必要である。これらの困難にもかかわらず、AndersonがOH濃度の測定に成功した理由は、30km以上の高度では大気圧が地上に比べ2けた近く低いので、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>及びエアロゾルによる散乱光が少なく、またH<sub>2</sub>Oの濃度が小さく温度も低いのでOHの蛍光収率が高いことによる。対流圏ではこの方法は検出感度が低く使用できない。

### 4.3 レーザー蛍光法・吸収法

OH共鳴ランプの欠点を補う方法としてレーザーの使用が1960年代の終わりからフォード科学研究所で試みられ始めた<sup>13)</sup>。レーザー蛍光法による気体分子の研究はレーザーが開発されてまもなく桜井・Broidaによって開始されており、レーザー光の単色性・指向性が良いため大変高感度の測定ができることが明らかになっていた。

#### 4.3.1 パルス色素レーザー・第二高調波による大気中OH濃度の測定(室内実験)

1974年にWang・Davisはフラッシュランプ励起の色素レーザーの第二高調波を用い、OH<sup>2</sup> $\Pi$ ( $v=0$ ) $\rightarrow$ <sup>2</sup> $\Sigma^+$ ( $v=1$ )の遷移のP<sub>1</sub>(2)の線でOHを励起し、<sup>2</sup> $\Sigma^+$ ( $v=0$ )からの蛍光を測定した<sup>14,15)</sup>。

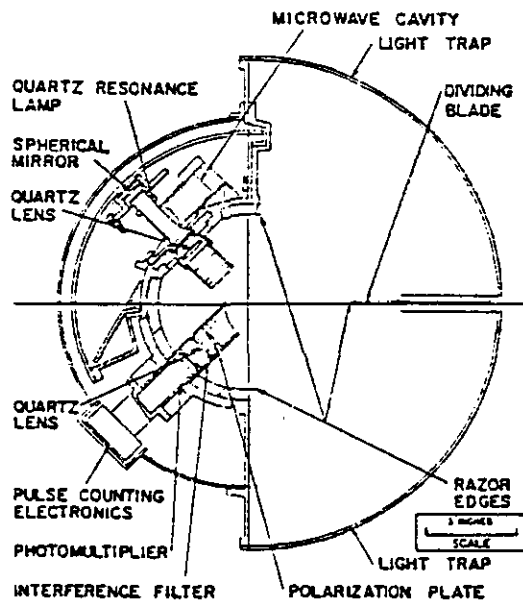
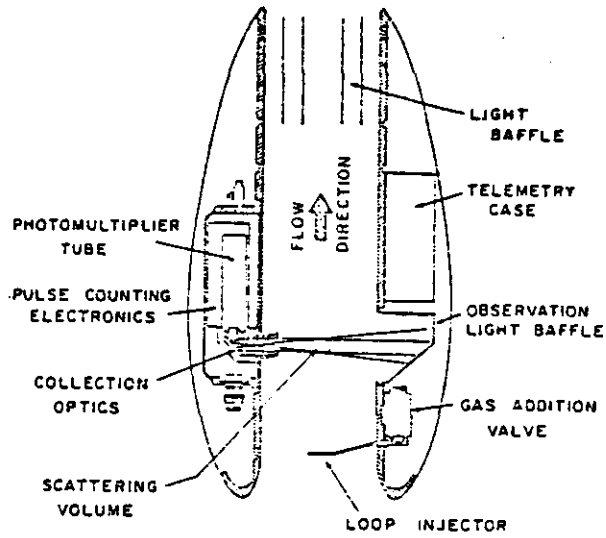
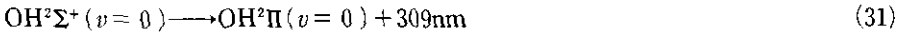
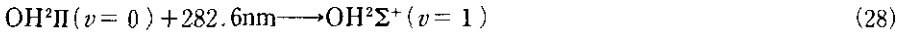


図8 Anderson(1975, 1976)が用いたO, OHの蛍光測定装置  
 上が立断面, 下が横断面。



室内・外の大気の測定では、散乱光は主として $\text{O}_2$ (295nm),  $\text{N}_2$ (302.5nm),  $\text{H}_2\text{O}$ (315nm)によるラマン散乱光である。309nmには本来の大気によるラマン光は無いはずであるが、恐らくケトン等によると思われる共鳴ラマン光が見られる(図9)。レーザー光を $\text{P}_1(2)$ の線に完全に合わせた場合とわずかにずらせた場合とで明らかに散乱光強度に差異が見られ、この差異は蛍光によるものであると結論づけられた。また、他のOHの線、 $\text{P}_1(11)$ (282.2nm),  $\text{P}_1(3)$ (283.0nm)などでも同様の信号が得られた。 $\text{N}_2$ のラマン強度との比較等によりOHの濃度は $1.5 \times 10^8 \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$ と見積もられた。検出限界を決めているのは、先に述べた309nmに見られる共鳴ラマン光

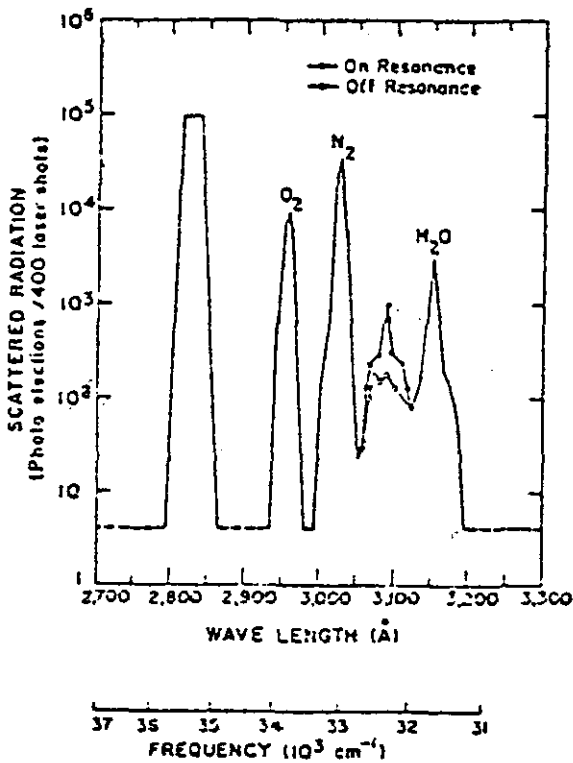


図9 レーザー蛍光法による大気中のOHの初めての測定例  
282.58nmのレーザー光を照射し散乱光を分光したもの。  
295.6nm:  $\text{O}_2$ のラマン散乱光, 302.5nm:  $\text{N}_2$ のラマン散乱光,  
315.1nm:  $\text{H}_2\text{O}$ のラマン散乱光, 309nmではOHの共鳴線に合わせた場合(On resonance)と  
ずらせた場合(Off resonance)で散乱光強度が異なり, その差がOHの蛍光である。

であるが、OH蛍光の強度もレーザー光1パルス当たりOHの蛍光が1光電子パルス程度であり、感度としては満足できるものではなかった。

検出感度を上げるにはレーザー光を強くすれば良いと考えられていたが、新たに干渉の問題が明らかになった。レーザー光を強くフォーカスするとH<sub>2</sub>Oが2光子吸収で光分解しOHを生成することがわかった<sup>16)</sup>。さらにレーザーを集光しない場合でもO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>Oが共存する系ではO<sub>3</sub>がレーザーの283nm光で光分解されO(<sup>1</sup>D)が生じ、それとH<sub>2</sub>Oとの反応でOHが生じることが明らかになった<sup>17)</sup>。したがって、感度を上げるためにレーザーの強度を上げればよいという単純なものではないことになり、①レーザーの単色性をさらに上げ、②パルス幅を短くし、O(<sup>1</sup>D)とH<sub>2</sub>Oの反応が起こる前にレーザー光が消えるようにする<sup>18)</sup>、③レーザービームを拡大するなどの工夫と、過去のデータの再検討が必要となった。

しかし、O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>Oの濃度が低い条件下ではこの干渉効果は小さいので、スモッグチャンバー実験でOH濃度測定が試みられた<sup>19)</sup>。この時用いられたレーザーは0.1cm<sup>-1</sup>の分解能、0.3μsのパルス幅、0.2mJ/pulseというエネルギー、繰返しは0.1Hzというものであった。反応系は例えばNO/NO<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>をO<sub>2</sub>160Torr、He600Torrに希釈し、それぞれ3.5/0.3/1~2 ppmとしたものである。ここでHeを用いたのは、N<sub>2</sub>に比べOH\*の消先断面積が小さく、蛍光の効率が良いからである。この反応条件ではNOの濃度が高いので、測定した2時間以内ではO<sub>3</sub>の濃度は10ppb以下であり、H<sub>2</sub>O=12TorrでもO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>Oの干渉は5×10<sup>5</sup>molecules·cm<sup>-3</sup>である。これは測定されたOH=1.3×10<sup>7</sup>molecules·cm<sup>-3</sup>に比べ無視できる。またHONOの光分解による寄与は5×10<sup>5</sup>molecules·cm<sup>-3</sup>程度と見積もられている。測定されたOH濃度の時間変化及びその大きさは、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の減衰から推定したOH濃度とよい一致を示した(図10)。

#### 4.3.2 飛行機によるOH濃度の測定

フォードのグループに少し遅れ、ジョージア工業大学のDavisのグループは飛行機にレーザーを搭載し、0.5~6 kmの高さで2.0×10<sup>7</sup>から3.7×10<sup>5</sup>molecules·cm<sup>-3</sup>のOH濃度を測定した(表2)<sup>20)</sup>。そのシステムはYAG励起の色素レーザーを光源とし、大気を飛行機の側面からパイプによって機内に導入し再び外に出すという方式でサンプリングし、OHの蛍光を測定するものである<sup>21)</sup>(図11)。ここでは色素レーザーの狭帯域化、飛行機の振動や旋回によるレーザーの上下左右への揺れをどう克服するかに大きな努力が払われた。また、どのようなサンプリング管を使うと層流となり、OHが管壁で失われるのを防げるかを風洞実験で研究し、最適化を図った。検出器系にもピリジンのセルを置きレーザー光をカットし蛍光のみを通すようにするなどの工夫がしてある。当時考えられる最高水準の技術を駆使したこのプロジェクトは大きな成功をおさめた。

#### 4.3.3 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>Oの干渉について

フォードのグループは1976年の論文で既にO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>Oの干渉について論じているが<sup>17)</sup>、1976年の

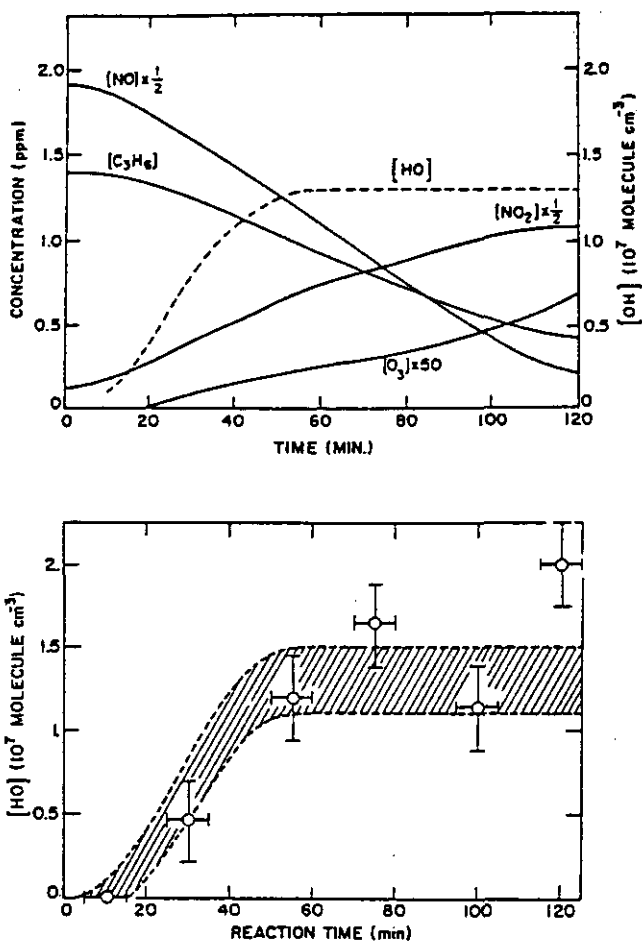


図10 実験室内における $\text{C}_3\text{H}_6/\text{NO}_x/\text{Air}$ 系でのOH濃度の測定例

上は光照射による $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ の変化と、シミュレーション計算によるOH濃度の変化, 下は測定されたOH濃度

Davisらの飛行機による測定に対しても同様な問題点が指摘された<sup>22)</sup>。1981年に過去の測定値に対し $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ の干渉効果を見積もり,  $[\text{O}_3] \times [\text{H}_2\text{O}]$ が $4 \times 10^2 \text{ppbv} \times \text{Torr}$ 程度の条件で, 測定値に対し22~50%の干渉があることが報告されている<sup>24)</sup>。

この問題を避けるためフォードのグループはレーザー蛍光法をやめレーザー吸収法の開発を始めた<sup>25)</sup>。吸収法では第一に赤外光のような良い反射率を持った鏡がないため, 多重反射セルが困難であり, 第二に大気的空間的密度のゆらぎが雑音として入ってくる。第三にレーザーと検出器の間の平均の濃度しか求まらない, 第四に $cw$ 光源でなくては測定のダイナミックレンジを上げられないが,  $cw$ レーザーでは第二高調波の効率が悪い。他方 $cw$ レーザーは狭帯域化が容易であり, 圧力幅以下の線幅が比較的容易に実現できるという利点もある。この方法でWangらは $10^5 \text{molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$ 程度のOHを検出できたと報告している<sup>26-29)</sup>。

表2 OHの測定結果

Time, PST	Altitude, feet	Approximate Location	OH Concentration, $10^6$ molecules/cm <sup>3</sup>
<i>March 22, 1979</i>			
1330-1430	33,000	Excoltos Alijos, Mexico	$0.3 \pm 2$
1500-1530	37,000	N 22-00 Latitude W 113-00 Longitude West of Baja Calif.	$2 \pm 2$
1600-1700	39,000	enroute from Baja Calif.	$2 \pm 2$
1640-1700	39,000	Los Angeles, Calif.	$2.5 \pm 2$
<i>March 23, 1979</i>			
1350-1430	33,000	San Bernardino, Calif.	$20 \pm 6$
<i>March 27, 1979</i>			
1030-1130	35,000	south of San Diego	$10 \pm 4$
<i>March 28, 1979</i>			
1211-1326	33,000	enroute to Denver	$1 \pm 3$
1520-1540	33,000	enroute from Denver	$0 \pm 5$

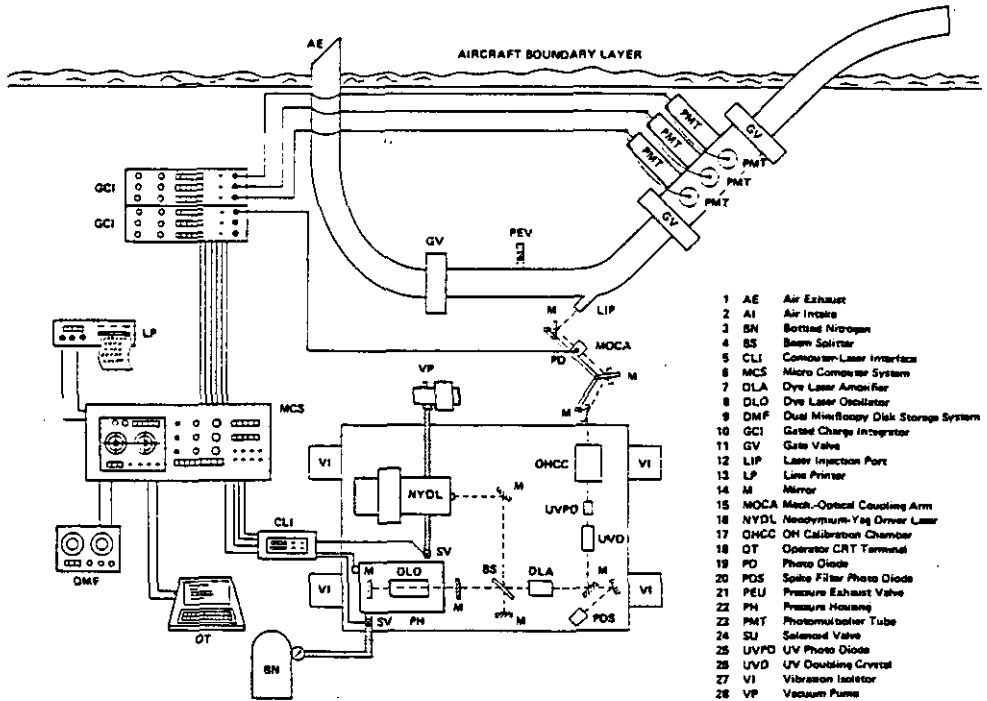
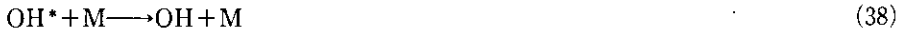
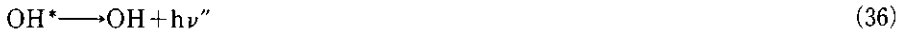


図11 飛行機搭載型のレーザー蛍光測定装置  
飛行機の側面から大気をサンプリングし、レーザー蛍光法でOH濃度を測定する。

他方、オプライエンらのグループは、 $O_3/H_2O$ の干渉を除く方法として減圧下でレーザー蛍光法を用いて測定することを提案しその基礎的実験を行った<sup>30)</sup>。彼等はOHの信号と $N_2$ のRaman光の比が0.2気圧以下ではほぼ一定で、OHの信号の強度の絶対値は1気圧のときに比べ2.5倍程度であることを示した(図12)。

ここでこの方法についてさらに詳細に検討してみたい。今 $O_3/H_2O$ の干渉のみを考えHONOなどの光分解については考えない。考えるべきプロセスは次の七つである。



また、検討すべきパラメーターとしては全圧、 $H_2O$ の分圧、 $O_3$ の濃度、レーザーパルス幅である。 $O_3/H_2$ 起源のOHによる蛍光と元々存在していたOH(以下 $OH_0$ とする)による蛍光を各々計算し、どのような条件を選べば $O_3/H_2$ の干渉を少なくできるかを検討する。

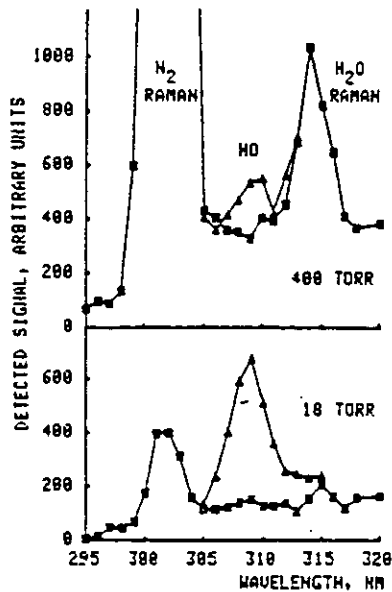


図12 OHのレーザー蛍光強度と $N_2$ ,  $H_2O$ のラマン散乱光強度のサンプル圧力による変化  
 空気中高濃度のOHを希釈し、オリフィスからサンプリングし、282nmのレーザー光を照射した。  
 散乱光を分光すると図9と同様に強い $N_2$ と $H_2O$ のラマン散乱光の間にOHの蛍光が見られるが、  
 18Torrでは400Torrの結果に比べラマン光が弱く逆に蛍光が強くなっている。



## (a) レーザー光強度

$O_3/H_2O$ 起源の蛍光は $O_3$ の光分解とそれに引き続くOHの励起という2回の光吸収によるためレーザー光強度の二乗に比例し、他方元来の $OH_0$ はレーザー光強度の一次に比例する。したがって、レーザー光強度を下げることであれば干渉効果は小さくなる。

## (b) パルス幅

$O_3$ の光分解によって生成した $O(^1D)$ は $N_2$ によって極めて効率良く消光されるので<sup>2)</sup>、かなり低圧でも一般的なレーザー光パルス幅(nsecパルス)より短い寿命しか持たない。したがって、パルス幅を短くして $O(^1D)+H_2O$ の反応が起こりOHを生成する前に $OH_0$ の測定を終えることはできない。

## (c) 圧力効果

大気をサンプルして減圧下でレーザー蛍光測定を行った場合の $OH_0$ による信号と $O_3/H_2O$ による干渉信号とをプロットしたのが図14である。ここでは $O_3$ を15ppb、 $H_2O$ を22.3Torr、 $OH_0=10^5 \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$ として計算してある。圧力を1気圧から200Torrに減してもここまではOHの励起と失活が共に速いのでdetailed balance状態となり、 $OH_0$ による蛍光は圧力依存をみせないが、 $O_3/H_2O$ の効果は1/2倍程度に下がる。100Torr近辺で信号強度が増すのは、 $OH^*$ の失活が減るためであるが、10Torr以下では $OH^*$ の蛍光寿命によって $OH^*$ の寿命が決まるので、これ以下の圧力で失活速度を下げて意味がなくなる。1Torr以下では $OH_0$ の信号は $OH_0$ の絶対濃度の減少に従って減少する。また、 $O_3/H_2O$ の信号はその濃度積に比例するため圧力に対しては二次の減衰を示す。

この両者の比のみを見れば圧力が低いほど $O_3/H_2O$ の干渉が少なくなり有利なのだが、信号強度も下がるので、現実的には1~10Torr範囲で最適となる。

## (d) 時間的分割

100Torr以下では $OH^*$ の寿命はレーザー幅より長くなるので、一般に測定妨害となるレイリー、ラマン、ミー散乱と時間的に区別して測定できる。ただし、光電子増倍管の飽和するような強い散乱光は、検出器とその後の電気系が回復するのに時間がかかるため $OH^*$ の蛍光測定を著しく妨害する。このためには最近開発されたMCP-PMTのような短時間でゲートのon/offできる光電子増倍管が有用であり、強い散乱光を $\times 10^{-3}$ 以下に抑えることができる。

## (e) (0-0)帯域で励起できるか。

一般にOHの検出は(1-0)帯域282nmで $OH^*(v=1)$ に励起し、 $OH^*(v=1) \rightarrow OH(v=1)$ の(1-1)帯域(314nm)と、 $OH^*(v=1)+M \rightarrow OH^*(v=0)+M$ で振動失活した後の(0-0)帯域(309nm)を測定している。これは励起光と蛍光とが25nm以上離れており、ミー、レイリー散乱や容器壁等からの散乱光と区別できるためである。しかしながら、もし、(0-0)帯域で励起し、同一波長で蛍光を測定できるなら、第一に、長波長励起のため $O_3$ の先吸収が弱く $O(^1D)$ の生成量を1/400に減少でき、第二に、 $OH_0$ による光吸収は5倍程度強くなる。もし(0-0)帯

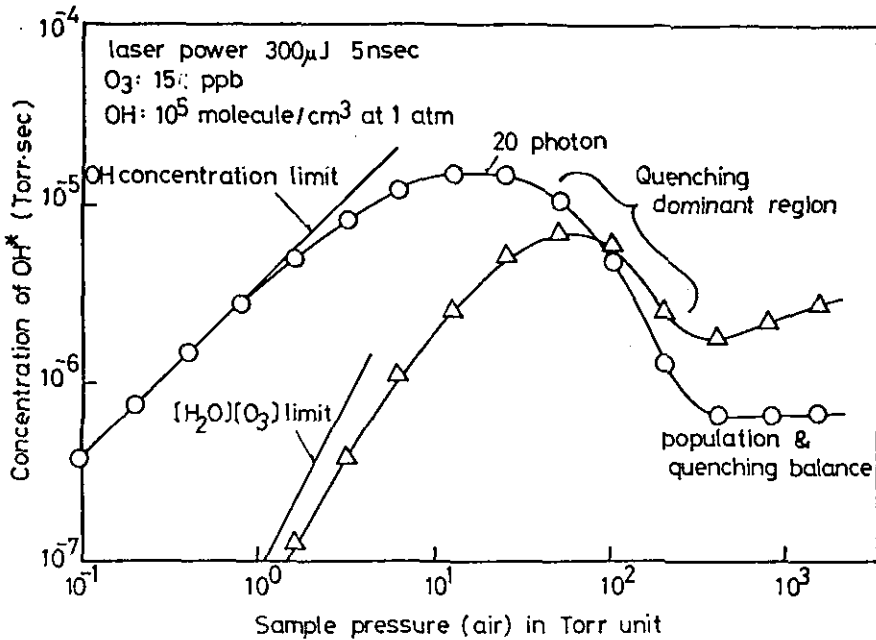


図13 OH濃度 $10^5 \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、 $\text{O}_3$  15 ppb,  $\text{H}_2\text{O}$  30°Cで飽和の大気圧を減圧した場合の、元来のOHによるレーザー蛍光強度(O)と、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ の干渉効果による信号( $\Delta$ )の比較

縦軸の信号強度は全発光強度、発光強度を時間軸方向に積分したものである。

域励起が可能ならば、全体として4けた近く $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ 干渉効果を下げることができる。

#### (f) 回転緩和が起こらない効果

$\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O}$ の反応生成物は振動回転励起していることが知られており、また、 $\text{OH}_0$ は空気の膨張により冷却されることが予想される。10 TorrでのOHの回転緩和はレーザーの幅(5 ns)内ではいまだ起こらないと考えて良く、したがって回転量子数の小さいところでレーザー励起をすれば、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ の干渉効果は図よりもさらに小さいと考えられる。また、ここでは検討しなかったHONOやHONO<sub>2</sub>の光分解によって生じるOHも高く回転励起していることが最近わかってきたので、これらの干渉効果もかなり抑えられる。

#### (g) 予想される問題点

OHのサンプリング時のラジカルの透過率は調べられた例がないが、良い透過率を得るには数十 $\mu\text{m}$ の薄い円孔からサンプルし、できれば材料としてテフロン又はガラスを用いることが望ましい。

サンプリング時の膨張により気体の温度が下がり液滴を生じる可能性があるので、この点は温度との関係も含めて実験的に確かめられなければならない。

サンプリングの間の化学反応については、ピンホール通過後は速やかに膨張するので、反応物の濃度は十分低下し、OHとの反応は考えられない。ただし、サンプリング場所が太陽光の照射

しない場所や壁に近い場所であるとOHの濃度が小さく求まる可能性がある。

#### (h) HO<sub>2</sub>の検出

NO<sub>x</sub>濃度が高くO<sub>3</sub>のない条件ではHO<sub>2</sub>の濃度はそれほど高くないが、NO<sub>x</sub>の濃度が低い場合はHO<sub>2</sub>の濃度はOHの10倍以上に達する。したがってピンホールからサンプリングした直後に、約0.5TorrのNOを加えるとHO<sub>2</sub>はレーザー蛍光測定点に達するまでにOHに変換される。この際全圧は低いのでOH+NO(NO<sub>2</sub>) $\xrightarrow{M}$ HONO(HONO<sub>2</sub>), HO<sub>2</sub>+NO<sub>2</sub> $\xrightarrow{M}$ HOONO<sub>2</sub>などの三体衝突は起こらないので、ほぼ全量のHO<sub>2</sub>がOHに変換されると考えてよい。したがってNO添加によるOH信号の増加分がHO<sub>2</sub>の濃度として求まる。

## 5 結 論

OHの対流圏における濃度は10<sup>5</sup>~10<sup>7</sup>molecules·cm<sup>-3</sup>程度であり、その濃度をレーザー蛍光法で測定することは可能である。しかしながら、従来の方法は特別な条件下での測定を除き、O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>Oによる干渉を受けており、数十%以上の誤差を含み、都市大気中ではO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>Oの干渉の方が元来のOHよりも大きくなる。ここで提案した手法はそのような干渉効果を無くすると同時に検出感度を飛躍的に高める可能性を持つ。しかし、この測定を様々な条件すなわち汚染された都市大気、上空、極地などで行うには、技術的及び費用の面で未解決の問題を多くかかえている。

## 引 用 文 献

- 1) National Research Council (1984) : Global Tropospheric Chemistry, National Academy Press. USA.
- 2) NASA-JPL (1984) : Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling Evaluation. No.7.
- 3) Hofzmause, A. and F. Stuhl (1984) : On the pressure dependence of the reaction of OH with CO. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 88, 557-561.
- 4) Paroskevopoulos, G. and R. S. Irwin (1982) : The pressure dependence of the rate constant of OD radicals with CO. Chem. Phys. Lett., 93, 138-143.
- 5) Cox, R. A. and G. S. Tyndall (1979) : The rate constants for reactions of CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> in the gas phase. Chem. Phys. Letters, 65, 357-360 ; Cox, R. A. and G. S. Tyndall (1980) : Rate constants for the reactions of methylperoxy radicals with peroxy radicals, nitric oxide, and nitrogen dioxide using molecular modulation spectrometry. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 76(2), 153-163.
- 6) Molina, M. J. and G. Arguello (1979) : Ultraviolet absorption spectrum of methylhydro peroxide vapor. Geophys. Res. Lett. 6, 953-955.
- 7) Akimoto, H., F. Sakamaki, G. Inoue and M. Okuda (1980) : Estimation of OH radical concentration in a propyleneNO<sub>x</sub>-dry air system. Environ. Sci. Technol., 14, 93-97.
- 8) Huber, K. P. and G. Herzberg (1979) : Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand Reinhold Co.
- 9) Smith, I. W. M. and R. Zellner (1973) : Rate measurements of reaction of OH by resonance absorption. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 69, 1617-1918.

- 10) Atkinson, R., K. R. Darnall, A. C. Lloyd, A. M. Winer and J. N. Pitts, Jr. (1979) : Kinetics and mechanisms of the reactions of the hydroxyl radical with organic compounds in the gas phase. *Adv. Photochem.*, **11**, 375-488.
- 11) Anderson, J. G. (1975) : Absolute concentration of atomic oxygen (3P) in the earth's stratosphere. *Geophys. Res. Lett.*, **2(6)**, 231-234.
- 12) Anderson, J. G. (1976) : The absolute concentration of hydroxyl (X<sub>2</sub>Pi) in the earth's stratosphere. *Geophys. Res. Letters*, **3(3)**, 165-168.
- 13) Baardsen, E. L. and R. W. Terhune (1972) : Detection of OH in the atmosphere using a dye laser. *Appl. Phys. Lett.*, **21**, 209-210.
- 14) Wang, C. C. and L. I. Davis, Jr. (1974) : Measurement of hydroxyl concentration in air using a tunable UV laser beam. *Phys. Res. Lett.*, **32**, 349-350.
- 15) Wang, C. C., L. I. Davis, Jr., C. H. Wu, S. Japar, H. Niki and B. Weinstock (1975) : Hydroxyl radical concentrations measured in ambient air. *Science*, **189(4205)**, 797-800.
- 16) Wang, C. C. and L. I. Davis, Jr. (1975) : Two-photon dissociation of water : A new OH source for spectroscopic studies. *J. Chem. Phys.*, **62**, 53-55.
- 17) Wang, C. C., L. I. Davis, Jr., C. H. Wu and S. Japar (1976) : Laser-induced dissociation of ozone and resonance fluorescence of OH in ambient air. *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 14-16.
- 18) Hanabusa, M., C. C. Wang, S. Japar, D. K. Killinger and W. Fisher (1977) : Pulse width dependence of ozone interference in the laser fluorescence measurement of OH in the atmosphere. *J. Chem. Phys.*, **66**, 2118-2120.
- 19) Wu, C. H., C. C. Wang, S. M. Japar, L. I. Davis, Jr., M. Hanabusa, D. Killinger, H. Niki and B. Weinstock (1976) : Hydroxyl radical measurements in a photochemical reactions by laserinduced fluorescence. *Int. J. Chem. Kinet.*, **8**, 765-776.
- 20) Davis, D. D., W. Heaps and T. McGee (1976) : Direct measurements of natural tropospheric levels of OH via an aircraftborne tunable dye laser. *Geophys. Res. Lett.*, **3**, 331-333.
- 21) Davis, D. D., W. S. Heaps, D. Philen, M. Rodgers, T. McGee, A. Nelson and A. J. Moriarty (1979) : Airborne laser induced fluorescence system for measuring OH and other trace gases in the parts-per-quadrillion to parts-per-trillion range. *Rev. Sci. Instrum.*, **50**, 1505-1516.
- 22) Ortgies, G., K. H. Gericke and F. J. Comes (1980) : Is UV laser induced fluorescence a method to monitor tropospheric OH?. *Geophys. Res. Lett.*, **7**, 905-908.
- 23) Davis, D. D., M. O. Rodgers, S. D. Fischer and K. Asai (1981) : An experimental assessment of the O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O interference problem in the detection of natural level of OH via laser induced fluorescence. *Geophys. Res. Lett.*, **8**, 69-72.
- 24) Davis, D. D., M. O. Rodgers, S. D. Fischer and W. S. Heaps (1981) : A theoretical assessment of the O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O interference of natural levels of OH via laser induced fluorescence. *Geophys. Res. Lett.*, **8**, 73-76.
- 25) Killinger, D. K. and C. C. Wang (1977) : Absorption measurements of OH using a CW tunable laser. *Chem. Phys. Lett.*, **52**, 374-376.
- 26) Perner, D., D. H. Ehhalt, H. W. Paetz, U. Platt, E. P. Roeth and A. Volz (1976) : Hydroxyl radicals in the lower troposphere. *Geophys. Res. Lett.*, **3(8)**, 466-468.
- 27) Killinger, D. K. and C. C. Wang (1977) : Absorption measurements of OH using CW tunable laser. *Chem. Phys. Lett.*, **52**, 374-376.
- 28) Bakalyar, D. M., J. V. James and C. C. Wang (1982) : Absorption technique for OH measurements and calibration. *Appl. Opt.*, **21**, 2901-2905.
- 29) Wang, C. C., L. I. Davis, Jr. and P. M. Selzer (1981) : Improved airborne measurements of OH

- in the atmosphere' using the technique of laser-induced fluorescence. *J. Geophys. Res.*, **86**, 1181-1186.
- 30) Hard, T. M., R. J. O'Brien, J. B. Cook and G. A. Tsongas (1979) : Interference suppression in OH fluorescence detection. *Appl. Opt.*, **18**, 3216-3217.

2

レーザーレーダーによる地球規模環境の観測  
Lidar Measurements of the Global Scale Atmosphere

清水 浩<sup>1</sup>

Hiroshi SHIMIZU<sup>1</sup>

要 旨

レーザーレーダーによる、対流圏、成層圏及び中間圏にまたがる地球規模の大気環境の測定例、あるいは測定の可能性を述べた。これまでにレーザーレーダーで測定が行われた対象として、対流圏と成層圏のエアロゾル、雲、地上30km以上の高度の空気分子密度、対流圏と成層圏のO<sub>3</sub>、地上90km付近のNa層、それぞれ90km及び100km付近のCa及びCa<sup>+</sup>、対流圏を中心とした水蒸気、あるいは風向、風速などがある。また、成層圏のOH及び対流圏の気温の測定にレーザーレーダーを使う提案についても触れる。

Abstract

The measurement of global atmospheric environment from hemisphere to mesosphere by lidar are presented. The examples of the measurement on aerosol distribution in troposphere and stratosphere, cloud, air density at more than 30km height, O<sub>3</sub> in troposphere and stratosphere, Na layer at 90km height, Ca and Ca<sup>+</sup> layers at 90km and 100km, respectively, H<sub>2</sub>O distribution in troposphere, and wind velocity in troposphere are introduced. OH radicals in stratosphere and temperature in troposphere are also pointed out as new targets of lidar measurements.

1 はじめに

レーザーレーダーによる観測は1963年に、Fioccoら<sup>1)</sup>により初めて行われて以来、気象学や環境科学などの分野で広く研究が行われてきた。レーザーレーダー最大の特徴は、遠隔的な観測が行えることであり、そのために、人間の手の届きにくい、超高層大気状態や広い領域の測定等に適している。したがって地球規模の大気環境の観測にも大きな役割を果たしうる。本文ではこのような観点から、レーザーレーダーによって、これまで行われてきた、地球規模大気環境の観測の例を紹介する。

---

1. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2  
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

## 2 地球規模大気環境の観測に使われるレーザーレーダーの分類

レーザーレーダーは各種の観測に使用されているが、それらの観測の例を理解しやすくするために、目的ごとの装置の違いを述べておくことが必要である。レーザーレーダーは目的等によって各種に分類できる。ここでは、その分類の各項目について眺めてゆきたい。

### 2.1 レーザー光と物質の相互作用による分類

レーザーレーダーは、光と対象物質との相互作用を利用することにより測定を行うものである。レーザーレーダーで利用される相互作用は表1に示すように数多くある。このうち、反射は鏡による光の反射と同じで、レーザー光を用いて距離を測定する場合にはこれが利用される。

表1 レーザー光と物質の相互作用によるレーザーレーダー方式の分類

相互作用	光との相互作用の大きさ	対象物質	対象物質の例	装置構成の容易さ	測定上の問題点
反 射	大	波長より十分大きな物質	人工衛星	難	高い時間分解能が必要
ミー散乱	大	波長と同程度の物質	エアロゾル	易	対象の種類が同定できない
レイリー散乱	中	波長より十分小さな物質	空気物質	難	スペクトル幅の狭いレーザーが必要
ラマン散乱	小	振動や回転レベルを持つ分子	空気分子、水蒸気、SO <sub>2</sub> などの汚染物質	易	感度が悪い
蛍 光	中	吸収帯を持つ分子や原子	NO <sub>x</sub> などの汚染物質	中	地上付近では消光効果が生じる
共鳴散乱	大	共鳴準位を持つ分子や原子	Naなどの微量原子	中	地上付近では消光効果が生じる
共鳴散乱(+散乱)	中	吸収帯を持つ分子や原子	NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , NOなどの汚染物質	難	高精度の測定が困難

ミー散乱<sup>1)</sup>は、光の波長と同程度以上の大きさの粒子による散乱で、レーザー光に強く作用する。エアロゾルや雲による光の散乱はミー散乱による。

レイリー散乱<sup>2)</sup>は光の波長に比べて散乱体の大きさが十分に小さい場合の散乱である。この散乱の大きさは、レーザー波長の4乗分の1に比例する。空気分子による光の散乱はこの散乱によるが、空が青く見えるのは、この4乗分の1の特性に基づいている。

ラマン散乱<sup>3)</sup>は分子の振動や回転状態が関与する散乱であり、散乱と同時に振動や回転状態も励起される。これにより、散乱される波長は入射レーザー光と異なった波長となる。レーザー光と散乱光の波長のずれは散乱を生じる物質について特有であることから、物質の同定が可能となる。

蛍光<sup>4)</sup>は、レーザー光により物質がいったん励起状態となり、その後、終状態に戻るときに発する光である。したがって、蛍光は励起光に対して時間遅れを持つ。また、励起以前の状態と、

終状態とでエネルギーレベルが異なる場合が多いが、そのときには励起レーザー光と蛍光の間では波長のずれが生じる。

共鳴散乱<sup>5)</sup>はレイリー散乱と似ているが、レーザー光の波長と物質の吸収エネルギーが一致したときに生じる現象である。レイリー散乱に比べて極めて強い散乱が生じる。

共鳴吸収は、蛍光と同様、レーザー光により、物質が励起状態となる現象であるが、レーザー光がその後、蛍光などのエネルギーに変化することにより、レーザー光が減衰を受けるものである。

共鳴吸収をレーザーレーダーに使用する場合には、ミー散乱との組み合わせを利用する。これを差分吸収方式(DIAL: Differential Absorption Lidar)<sup>6)</sup>と呼ぶが、吸収を受けた後の光の強さをミー散乱の大きさから測定するものである。

以上の相互作用には表1に示したように、それぞれ利点と欠点があり、目的に応じて使い分けられる。

## 2.2 使用するレーザーによる分類

これまで、レーザーレーダーに使用されてきた主なレーザーには波長の長い方から、CO<sub>2</sub>、Nd:YAG、半導体、ルビー、色素、N<sub>2</sub>、エキシマー及びそれぞれの高調波がある。

## 2.3 光検出法による分類

光検出法には光の強度のみを検出する直接法と、周波数についての情報も合わせて検出するコヒーレント法がある。直接法はさらにフォントカウンティング法と直流法に分けられる。コヒーレント法は基準となる周波数源から出たレーザー光(周波数 $\omega_1$ )を、信号光(周波数 $\omega_2$ )に検出器の上で混合させるもので、 $\omega_1$ と $\omega_2$ が等しい場合をホモダイン、異なる場合をヘテロダイン検出法と呼ぶ。

近赤外から近紫外域のレーザー光に対しては雑音の少ない光電子増倍管(フォトマル)が使えるので、主に直接法が用いられる。赤外域でも、これまでは直接法による検出が主だったが、コヒーレント法は雑音に強いことと、光のわずかな周波数変化がとらえられることのために、積極的に実用化の研究が試みられている。

## 2.4 プラットフォームによる分類

レーザーレーダーの設置場所は、建物に付属したシェルターやドームの内部が最も多い。この他、移動可能なバンやコンテナに収納された例、航空機や気球に積まれた例がある。また、今後、スペースシャトルや人工衛星にも載せられる計画がある。



### 3 レーザーレーダーで観測される地球規模大気の観測例

前節で分類したレーザーレーダー装置を用いて、各種の地球規模の大気状態が観測されてきた。以下に、それぞれの対象の観測例を述べる。

#### 3.1 エアロゾル

レーザーレーダーの応用の中でミュー散乱型レーザーレーダーを使用するエアロゾルの観測は最も精力的に行われてきた対象の一つである。地球規模の範囲に焦点を絞れば、砂漠から舞い上げられるエアロゾル、成層圏に存在するエアロゾルなどの観測が注目を集めている。特に1982年春にメキシコのエルチジョン火山が大爆発を起こしたが、この噴火によって成層圏に注入されたエアロゾルの時間・空間変化と、それが地球環境に及ぼす影響については多くの研究成果がある<sup>7)</sup>。

図1は国立公害研究所に設置されているレーザーレーダーで観測された成層圏エアロゾルの高度・時間分布の例である。この測定は爆発後約半年から1年半後にかけて行ったものであるが、当初25km付近に滞留していたエアロゾルが次第に濃度を下げ、かつ分布幅を広げながら変化していることが示されている。このような火山爆発起源エアロゾルの分布は、爆発後時間的な変化をする。この変化を見るため、最も濃度の高い高度での濃度を、各地の測定例についてまとめたのが図2である<sup>7)</sup>。図2において、縦軸は散乱強度比の最大値を示しているが、火山の緯度(北緯17°)に近い地点での観測結果は爆発後間もなく濃度が最大となり、時間と共に次第に低下して

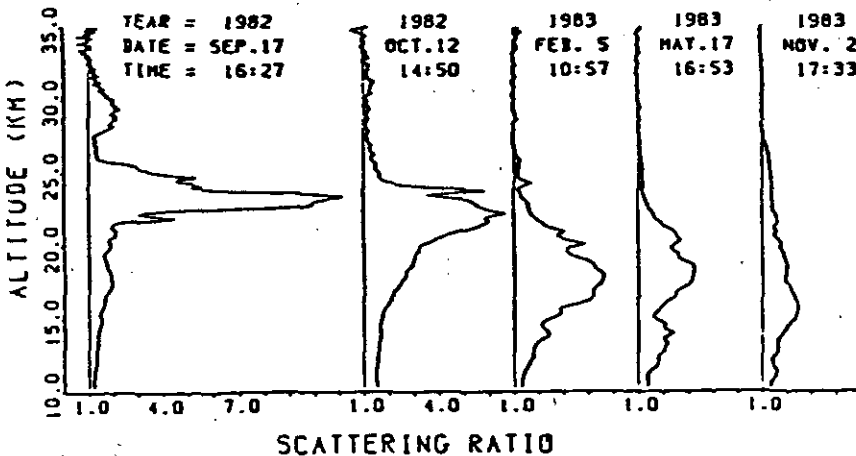


図1 国立公害研究所大型レーザーレーダーにより観測された成層圏エアロゾルの高度時間分布

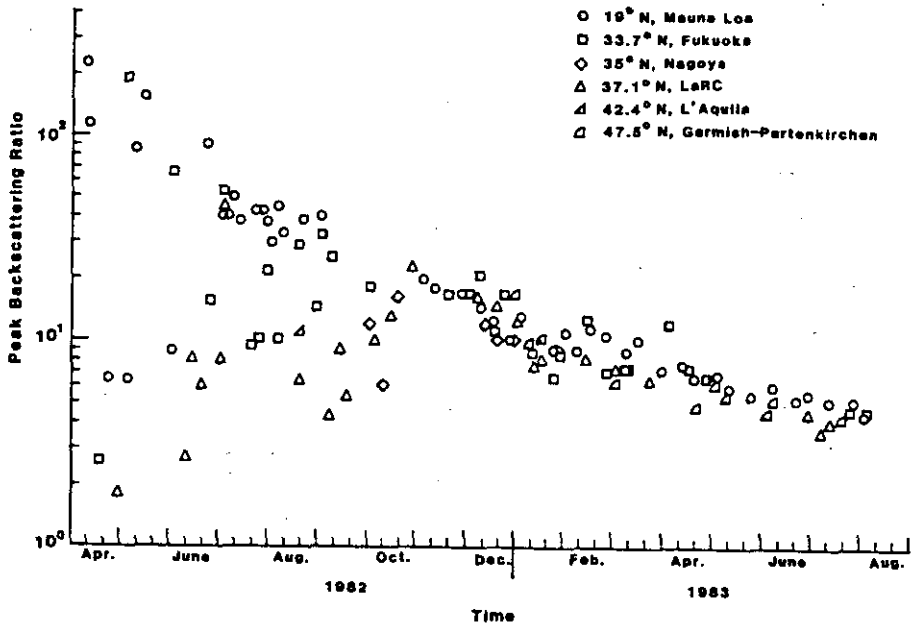


図2 エルチチョン火山爆発後の成層圏エアロゾル濃度の時間変化  
ミー散乱型レーザーレーダーによる測定。

いるが、緯度的に爆発地点から離れるにしたがって濃度が最大となる時間が遅れていることがわかる。これは成層圏に注入されたエアロゾルが南北にゆっくりと拡散していることを示している。

### 3.2 雲

雲の観測もミー散乱型レーザーレーダーで行われるが、雲はレーザーを強く散乱するので観測が容易な対象である。しかし一方、厚い雲の場合、雲中でのレーザー光の減衰が大きいため、測定地を定量化することは困難な場合がある。このため、濃度の比較的薄い高層雲の観測はレーザーレーダーを用いるのに適した対象である。図3は、その一例として1968年にCollisら<sup>9)</sup>により測定されたものである。1968年当時はまだレーザーレーダーの黎明期で、高度な観測は難しかったが、高層雲が対象の場合には、観測が容易であることがこの例から良く示されている。

雲の観測では偏光解消度の測定から雲の性質を調べるのが積極的に行われている。すなわち、水滴のように球形の粒子からの散乱では偏光解消はされないが、氷粒や雪片のように非球形の粒子は0.2~1程度の偏光解消度を持つ。この現象を利用することにより、雲の組成が推測できる。図4は3層からなる雲の測定例であるが<sup>9)</sup>、一番低層の雲は偏光された成分が大きく、この雲は氷あるいは雪からなっており、2層、3層目は偏光解消成分がほとんどなく、水滴でできた雲であるということが言える。

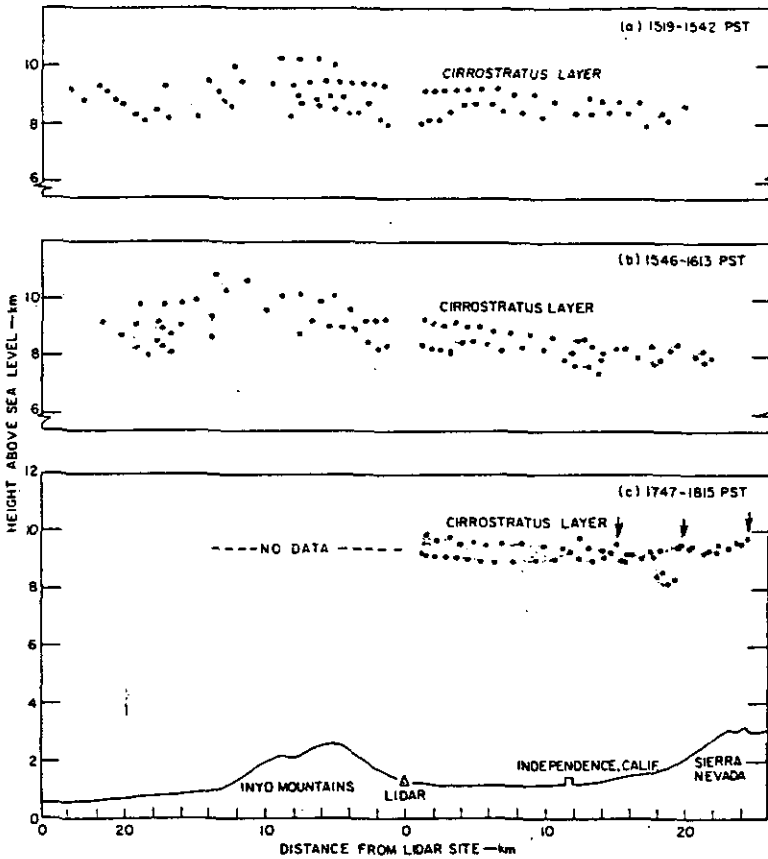


図3 ミー散乱型レーザーレーダーによる高層雲の測定例

### 3.3 空気分子密度

高度30km以下の層では、ミー散乱型レーザーレーダーで受信される信号光はエアロゾルからのミー散乱が主流を占める。しかし、それ以上の高度では空気分子による散乱がほとんどとなる。したがって、この高度では、空気分子密度を測定することが可能となる。空気分子密度を知ることが二つの重要な情報を提供してくれる。一つは、空気分子密度の空間的変化の測定から、大気中を伝播する波動現象を捕えることができることである。もう一つは、理想気体方程式と、静圧方程式の組み合わせから、その高度での気温が求められることである。

図5は、30kmから90kmまでの高度でのレーザーレーダーによる空気密度の測定結果である<sup>10)</sup>。図5の上図は測定された空気密度と、標準大気のとったものである。この図では、この比が大きく振動していることが示されている。この振動が波動現象と密接に結びついていることが知られている。図5の下図は上図から求めた気温を示している。こうして求められる上空の気温分布はロケット観測のように大がかりな方法を用いる以外に得ることができないことから、

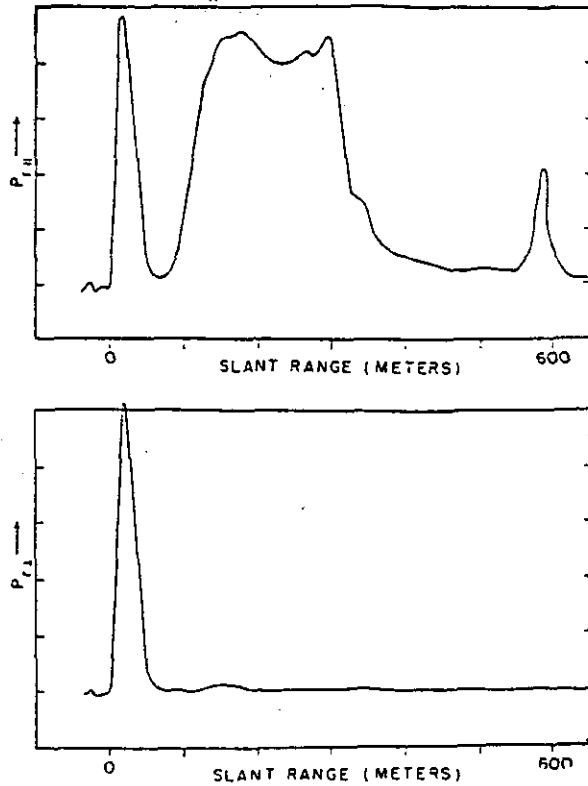


図4 雲の種類による偏光解消の大きさの違いの測定例  
ミュー散乱型レーザーレーダーによる測定。

レーザーレーダーの役割が重要であることが十分に認められる。

### 3.4 O<sub>3</sub>

O<sub>3</sub>は紫外域と赤外域で強い吸収線を持つ。この吸収線を利用して、DIAL方式を用いることにより、O<sub>3</sub>の分布が測定できる。赤外域を用いる場合には、レーザーとしてCO<sub>2</sub>レーザーが使用される。紫外域については色々なレーザーの組み合わせが考えられるが、Xe-Clを用いたエキシマレーザーと、このレーザーで励起したラマンレーザーの組み合わせ<sup>11,12)</sup>あるいはXe-ClエキシマレーザーとNd:YAGレーザーの第三高調波の組み合わせ<sup>13)</sup>などが実際に使用されている。紫外域と、赤外域での性能上の違いは、紫外域の方が感度は良いため、遠距離が測定できるが、地表付近でエアロゾルの多い所ではエアロゾルによる蛍光のために測定誤差を生ずるという問題がある。赤外域では、逆に蛍光の問題はないが、感度が低い。したがって、地上ベースのレーザーレーダーを考えると、地上付近は赤外、高層でエアロゾルの少ないところでは紫外と使い分けるのが良い。

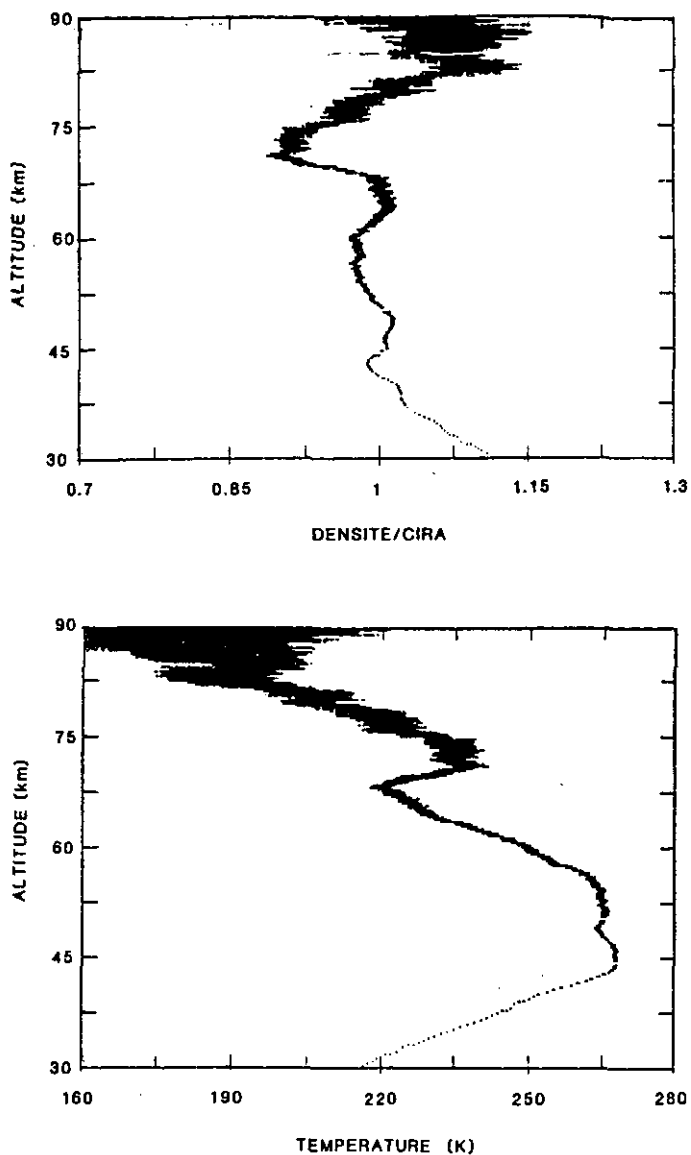


図5 中間大気密度の高度変化と、これより求められた気温分布  
ミ-散乱型レーザーレーダーによる測定。

図6に308nmのXe-Clエキシマレーザーと、このレーザーで励起したラマンレーザー(波長353.3nm)の2本を用いて測定した成層圏オゾンの測定結果を示す<sup>11)</sup>。図中1本のデータ線が一晩の測定結果に対応している。

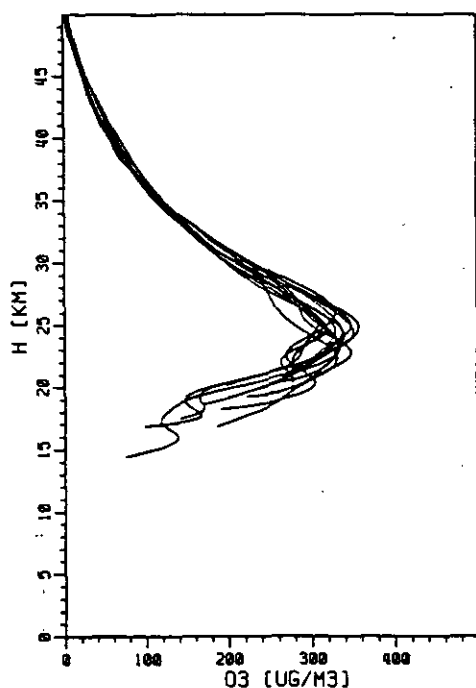


図6 成層圏オゾン分布のDIALによる測定

### 3.5 Na

上空の90km付近の高度には原子状のNaが層をなしていることが知られている。このNa層の起源は海水中のNaが輸送されるとする説と、流星によるものとする説があるが、まだ定説はない。

Na説の観測は波長589nmのNaのD線に同調した色素レーザーを用いて、共鳴散乱の方式を用いて行われる。この高度では空気密度は十分に稀薄であるため、共鳴散乱光はクエンチング(消光効果)を生じず、レーザーレーダーで受信される散乱光強度は、Na密度に比例する。また、クエンチングのない条件では共鳴散乱断面積は約 $10^{-23} \text{cm}^2 \cdot \text{sr}^{-1}$ と、空気のレイリー散乱断面積よりも3けたも大きいため<sup>14)</sup>、感度の良好な測定が可能である。

図7は航空機に搭載したレーザーレーダーによって北緯39.48°から41.45°まで飛来しながら測定されたNa密度である<sup>15)</sup>。同図では、緯度が低くなるにしたがって、Na層の高度が高くなるような変化をしていることが示されている。

### 3.6 Ca及びCa<sup>+</sup>

Na層と同様に、CaとCa<sup>+</sup>も、上空のそれぞれ約90km及び、100kmの高度に層を形成している。これらも、Na層の観測と同様、共鳴散乱型のレーザーレーダーを用いて観測が可能である。

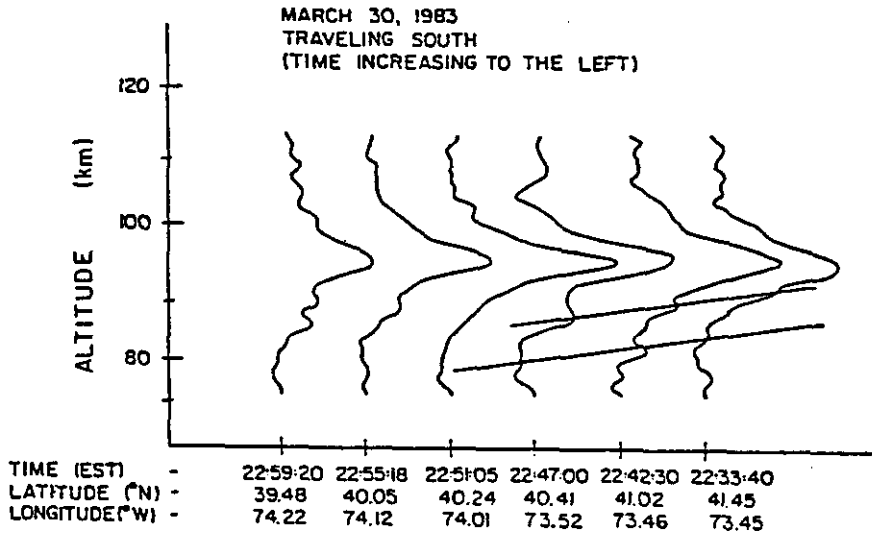


図7 航空機に積んだ共鳴散乱レーザーレーダーによるNa層の測定

Ca測定には422.6nm, Ca<sup>+</sup>の測定には, 393.3nmの共鳴吸収線が使われる。

図8はその測定の一例である<sup>16)</sup>。図7のNaの分布と比較すると, Caについては, 高度, 分布の幅ともにはほぼ等しいが, Ca<sup>+</sup>はより広い範囲に存在している。Ca, Ca<sup>+</sup>の測定はまだ測定例が少ないが, 今後, このようなデータが蓄積されることにより, この領域の大気状態の解明が一層

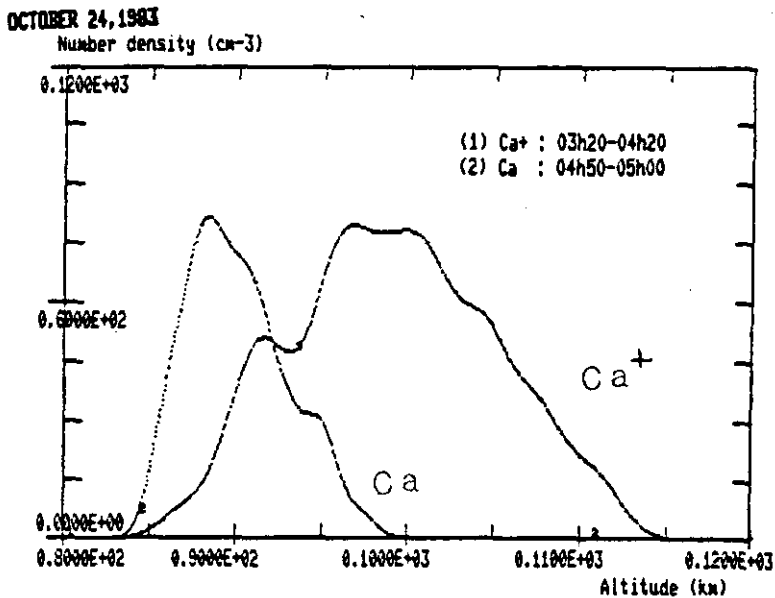


図8 共鳴散乱型レーザーレーダーによるCa層とCa<sup>+</sup>層の測定

進むものと期待される。

### 3.7 OHラジカル

OHラジカルは大気中の化学現象を解明するうえで重要な物質である。OHラジカルは紫外域の282nm及び308nm付近に吸収ラインを持つ。これらのラインを利用して共鳴蛍光方式で遠隔測定を行うことが考えられる<sup>17)</sup>。対流圏ではクエンチングが顕著となるため、この方法は使えないが、成層圏で大気密度の薄い所では可能性は大きい。このため、これまで、成層圏については測定を試みようとの動きがある。例えば308nm付近の吸収ラインを使用する際にはXe-Clエキシマレーザーをファインチューニングしてスペクトル幅を狭めて励起光源とする。OHラジカルの測定はまだ提案の段階であるが、測定上の問題点は励起レーザー光により、新たなOHラジカルの生成が生じる可能性のあることである。

### 3.8 水蒸気

水蒸気の測定は古くはラマン散乱を利用する方法が研究されている<sup>18)</sup>。また、Shotlandが初めてDIALを提案した際の測定対象も水蒸気であった<sup>9)</sup>。

ラマン散乱を利用した測定では $3652\text{cm}^{-1}$ のラマンシフトを用いる。第2節でも述べた通り、ラマン散乱は感度が低いので、現在ではこの方法はほとんど用いられていない。DIALによる場合には、可視から赤外域に存在する $\text{H}_2\text{O}$ の多くの吸収線のうちの一本が選択される。Shotlandが用いたのは6943nmのルビーレーザーに重なるラインであった。吸収係数の大きさ、用いるレーザーの波長選択の容易さ、検出器の感度等を考慮すると、723.22nmの吸収ラインを使用するのが最も感度が良い。

図9に、3760mの上空を飛ぶ航空機から、下方に向けて発射したレーザーレーダーで測定した結果を示す<sup>19)</sup>。レーザーは723.22nmで発振する色素レーザーを用いている。同図には、2分おきに測定された4本の測定結果と、ほぼ同時刻に測定されたラジオゾンデによる測定結果が示されているが、両者の間で良い一致を見せている。

### 3.9 風向、風速

レーザーレーダーによる風向、風速の測定法には大きく分けて、相関法と、ドップラー法がある。ドップラー法は風に乗って移動しているエアロゾルに、スペクトル幅の非常に狭いレーザー光を照射したときに、ドップラー効果によって散乱光の波長が遷移することを利用する。相関法は、一かたまりのエアロゾルの風による移動を、空間的あるいは、時間的な相関を取ることでより求める方法である。

ドップラー法を用いて最近開発された装置に、アメリカのNOAAによるものがある<sup>20)</sup>。これはパルス発振の $\text{CO}_2$ レーザー光源として用いており、5 kmまでの距離にわたって風向、風速を



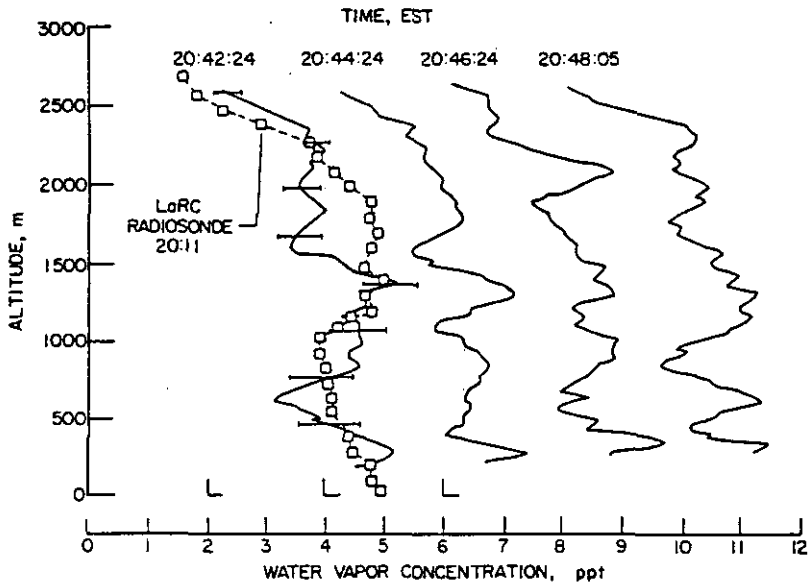


図9 DIALによる水蒸気分布の測定

求める機能を有している。

相関法のうちの一つとして、筆者らも、空間相関法に基づく方法を開発した。これは、エアロゾルの分布パターンを2回以上の平面的測定によって求め、これらのパターンの移動を相関法を用いて算定するものである<sup>21,22)</sup>。

図10に、空間相関法の原理を示すために、140sの時間間隔をおいて測定された2枚のエアロゾ

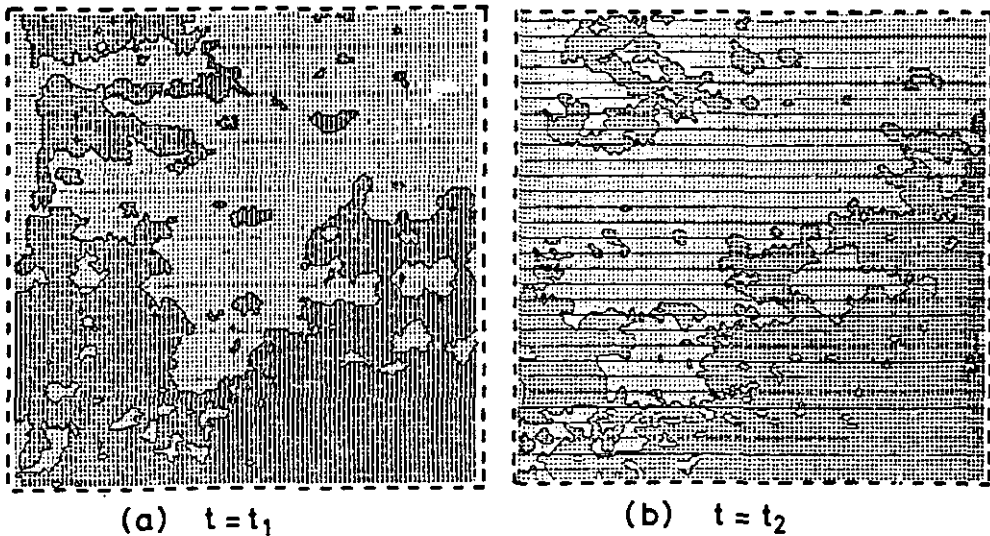


図10 時間間隔を置いて測定されたエアロゾル分布パターンの変化

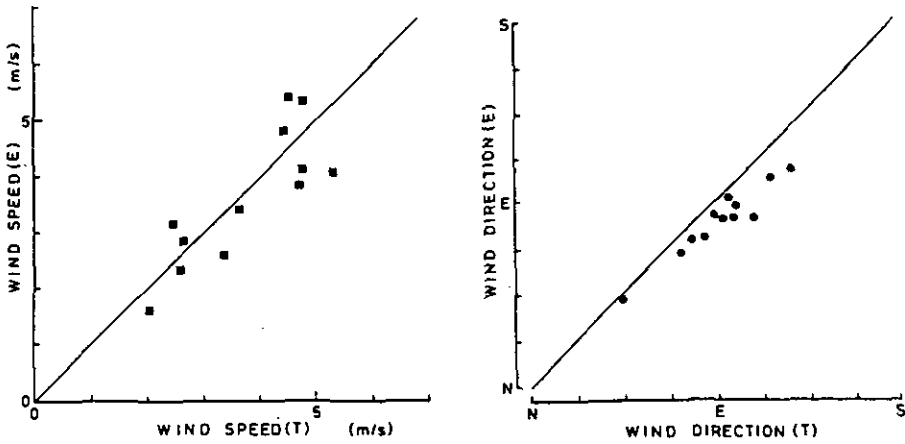


図11 レーザーレーダーによる空間相関法により求められた風向, 風速と, 従来の風向, 風速と, 従来の風向, 風速計により測定された風向, 風速の比較 (Tはタワー, Eはレーザーレーダーによる測定を示す.)

ル分布パターンを示す。時間と共に、パターンが移動していることが明りように示されている。このようなパターンの移動から求めた風向, 風速と, 気象観測用のタワーに置かれた, 従来からの測器により測定された風向, 風速を比較した結果を図11に示す。同図により, 互いに良い相関のあることが認められる。

### 3.10 気 温

レーザーレーダーによる測定のうち, 気温の測定は数多くの方式が提案されているものの一つである<sup>23)</sup>。これらの方式を列挙すると, ラマン散乱によるもの, DIALによるもの, 3.2で述べたレイリー散乱によるもの, そして, 高分解能レーザーレーダー方式<sup>24)</sup>によるもの等がある。このうち, ラマン散乱, DIALの両方は気温測定に関しては実用性が薄いので, 高分解能方式についてのみ紹介する。

高分解方式は空気分子のレイリー散乱スペクトルの形状が気温によって変化することを利用する。レイリー散乱スペクトルは, 一般に熱運動と衝突のために可視のレーザー光に対して数GHzのスペクトル幅を持つ。この幅と形状が気温によって変化するので, この変化の測定から気温が求められる。光学領域で数GHzのスペクトル幅というのは非常に高分解能の領域であることから, この原理に基づくレーザーレーダーは高分解能レーザーレーダーと呼ばれる。この方式では, スペクトルの形状の変化を捕えるために, 非常に狭帯域のフィルターを必要とするが, 筆者らが実現を目指している方式では気体状の原子をそれに使うことを提案している。これにより, 非常に高精度で高感度の測定が可能である。

図12に, ラマン散乱方式, DIAL方式, 高分解能方式(HSRL)のそれぞれにおける測定距離に

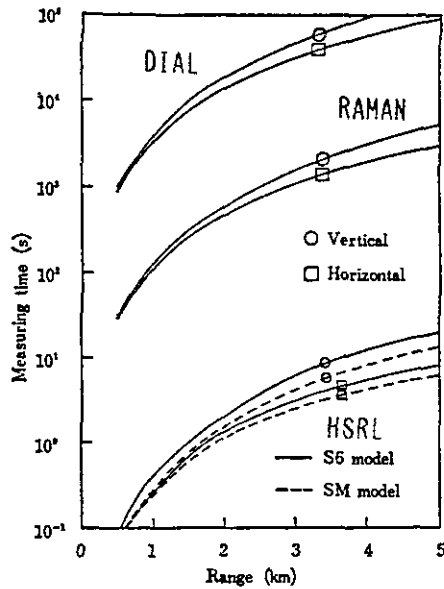


図12 ラマン散乱, DIAL, 高分解能の各方式によるレーザーレーダーでの気温の測定感度の比較

対する測定時間の計算結果を示す。同図では同一の出力のレーザーと、同一の口径の受信望遠鏡を使うものとして計算してあるが、高分解能方式が他の二つの方式に比べて圧倒的に高感度であることが結論づけられる。

#### 4 結論

ここでは、レーザーレーダーで地球規模の大気環境を測定するために、これまで試みられてきた技術について述べてきた。地球規模の大気環境はいうまでもなく、三次元的であり、かつ、領域が非常に広い。したがって、これまでに主に用いられてきた、いわゆるポイントサンプリングの方式のみでは、全体像を捕えることがどうしても難しい。したがって、今後増々レーザーレーダーの役割分担が増えてくるものと期待される。

#### 引用文献

- 1) Fiocco, G. and L.D. Smullin (1963) : Detection of scattering layers in the upper atmosphere (60-40km) by optical radar. *Nature*, **199**, 1275-1276.
- 2) Shimizu, H., S.A. Lee and C.Y. She (1983) : High spectral resolution lidar system with atomic blocking filters for measuring atmospheric parameters. *Appl. Opt.*, **22**, 1373-1381.
- 3) Inaba, H. and T. Kobayashi (1972) : Laser Raman radar. *Opto-Electronics*, **4**, 101-121.
- 4) 伊藤 尚・伊藤克能(1973) : レーザーレーダーによるNO<sub>2</sub>とSO<sub>2</sub>の遠隔測定. 第2回レーザーレーダーシンポジウム予稿集, No.22, 横浜.

- 5) Bowman, M.R., A.J.Gibson and M.C.Sandford (1969) : Atmospheric sodium measured by a tuned laser radar. *Nature*, **221**, 456-457.
- 6) Shotland, R.M. (1964) : The determination of the vertical profile of atmospheric gases by means of a ground based optical radar. *Proceedings of 3rd Symp. Remote Sensing of the Environment, Michigan*, 215p.
- 7) McCormick, M.P. (1984) : Lidar measurements of the El Chichon stratospheric aerosol climatology. *Conference Abstract of 12th International Laser Radar Conference, Alxen Provence, France*, E-1.
- 8) Collis, R.T.H., F.G.Fernald and J.E.Alder (1968) : Lidar observations of sierra-wave conditions. *J. Appl. Meteor.*, **7**, 227-233.
- 9) Schotland, R.M., K.Sassen and R.Stone (1971) : Observations by lidar depolarization for hydrometers. *J. Appl. Meteor.*, **10**, 1011-1017.
- 10) Chanin, L.M. and A.Hauchecorne (1984) : Possibilities of lidar using Rayleigh scattering to sound the middle atmosphere between 30-and 100km. Summary of the geophysical results obtained at the observatory of Haute provence. *Conference Abstract of 12th International Laser Radar Conference, E-8, Alxen Provence, France*.
- 11) Werner, J., K.W.Rothe and H.Walther (1984) : Lidar measurement of the stratospheric ozone layer. *Conference Abstract of 12th International Laser Rader Conference, Alxen Provence, France*, E-10.
- 12) Uchino, O., M.Tokunaga, M.Maeda and Y.Miyazone (1983) : Differential absorption lidar measurement of stratospheric ozone with excimer Raman hybrid laser. *Opt.Lett.*, **8**, 347-349.
- 13) Pelon, J. and G.Megie (1984) : Lidar monitoring of the ozone vertical distribution in the troposphere and stratosphere. *Conference Abstract of 12th International Laser Radar Conference, Alxen Provence, France*, E-17.
- 14) 稲場文男 (1973) : レーザーとそのレーダーへの応用. *気象研究ノート*, (116), 349-366.
- 15) Sagal A., D.Voelz, C.S.Gardner and C.F.Sechrist, Jr. (1984) : Airborne lidar observations of the mesospheric sodium layer. *Conference Abstract of 12th International Laser Radar Conference, Alxen Provence, France*, E-16.
- 16) Granier, C., J.P.Jegon and G.Megie (1984) : Resonant lidar detection of Ca and Ca<sup>+</sup> in the upper atmosphere. *Conference Abstract of 12th International Laser Radar Conference, Alxen Provence, France*, E-11.
- 17) Mcdermid, I.S., J.B.Laudenslager and T.J.Pacala (1983) : New technological developments for the remote detection of atmospheric hydroxyl radicals. *Appl. Opt.*, **22**, 2586-2591.
- 18) 清水 浩・小林喬朗・稲場文男 (1973) : レーザーレーダーによる湿度, 気温, 視程の観測. *気象研究ノート*, (116), 419-434.
- 19) Carter, A.F., E.V.Browell, C.F.Butler, M.N.Mayo, W.M.Hall, T.D.Wilkerson and J.H.Siviter Jr. (1982) : Remote measurements of tropospheric water vapor with an airborne DIAL system. *Conference Abstract of 11th International Laser Radar Conference, Madison, Wisconsin U.S. A.*, B-6.
- 20) Hall, F.F., D.L.Davis, R.M.Hardesty, T.R.Lawrence, M.J.Post, R.A.Richter and B.F.Weber (1984) : NOAA's infrared pulsed Doppler lidar : Application to atmospheric physics problems. *Conference Abstract of 12th International Laser Radar Conference, Alxen Provence France*, H-11.
- 21) 清水 浩・笹野泰弘・安岡善文・植田洋匡・竹内延夫・奥田典夫 (1981) : レーザーレーダーを用いた空間相関法による風向, 風速の遠隔測定. *応用物理*, **50**, 616-620.

- 22) Sasano, Y., H.Hirohara, T.Yamazaki, H.Shimizu, N.Takeuchi and T.Kawamura (1982) : Horizontal wind vector determination from the displacement of aerosol distribution patterns observed by a scanning lidar. *Appl. Meteor.*, **21**, 1516-1523.
- 23) 清水 浩(1986) : レーザーレーダーによる大気環境の鉛直分布の測定. 計測自動制御学会, 第68回 温度計測部会資料, 東京, 1-6.
- 24) Shimizu, H., S.A.Lee and C.Y.She (1983) : High spectral resolution lidar system with atomic blocking filters for measuring atmospheric parameters. *Appl. Opt.*, **22**, 1373-1381.

3

対流圏NO<sub>x</sub>の化学と計測法  
Measurement Techniques for NO<sub>x</sub> in the Troposphere

杉本伸夫<sup>1</sup>

Nobuo SUGIMOTO<sup>1</sup>

要 旨

対流圏のNO<sub>x</sub>の反応について概要を述べ、地球的規模の研究を行うために必要な測定感度を示す。一方、NO<sub>x</sub>の測定手法について調査し、それぞれの手法の原理的な測定感度、装置の開発の現状、今後の研究の必要性について議論する。現状では地球的規模の研究のために十分な測定感度が得られるのは化学発光法によるNOの測定のみであるが、NO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>、PAN、NO<sub>3</sub>については化学発光法をベースとした手法、レーザー蛍光法、捕集法などを用いた測定手法が開発されており近い将来十分な感度の測定が可能となると考えられる。一方、NO<sub>3</sub>、HNO<sub>2</sub>、HNO<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>などの測定については今後基礎的な研究が必要である。

Abstract

Detection requirement for NO<sub>x</sub> in the global troposphere is surveyed, and promising measurement techniques are reviewed. At present, only NO measurement by chemiluminescence meets the requirement. Measurement methods with sufficient sensitivity and accuracy are being developed for NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, PAN, NO<sub>3</sub>. On the other hand, basic study is necessary for measuring NO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

1 はじめに

地球的規模大気中の窒素化合物の問題には、主にNOとして発生した窒素化合物がどのような経路の光化学反応により酸化数の高い化合物に変化するかという問題と、N<sub>2</sub>Oの増加に関する問題がある。このうちN<sub>2</sub>Oは成層圏のオゾンの破壊の関連及びN<sub>2</sub>O自体が温室効果をもたらすことにより重要であるが、対流圏ではN<sub>2</sub>Oは非常に安定な物質であり、NO<sub>x</sub>の問題とはほとんど独立して考えることができる。したがってここではN<sub>2</sub>Oの問題についてはふれない。本文では対流圏のNO<sub>x</sub>の化学について概説し、その重要性及び問題点を明らかにする。また、実際の大気中におけるNO<sub>x</sub>の化学を把握するためにはどの物質をどのくらいの感度で測定する必要がある

1. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2

Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

あるか、またそのためにはどのような計測手法が有効であり、どのような装置を開発する必要があるかについて論じる。

## 2 対流圏NO<sub>x</sub>の化学

NO<sub>x</sub>の主なソースは人為的な燃焼によるものと土壌から発生するものである。これらのうち人為的な起源のものが約半分強を占めている<sup>1)</sup>。NO<sub>x</sub>の寿命は短いので、NO<sub>x</sub>の濃度は発生源である都市域とバックグラウンドで大きく異なる。都市域ではNO<sub>x</sub>の濃度は数ppbから数十ppbにも達するのに対して、バックグラウンド濃度は陸上で数十~数百ppt海上では数ppt~数十ppt程度であると考えられている<sup>1)</sup>。このようなNO<sub>x</sub>やその他の物質の濃度の違いに応じて主要な化学反応も異なってくる。地球的規模の研究においてはこれらの全体を考える必要がある。対流圏のNO<sub>x</sub>の化学は酸性雨などの現象を解明するうえで重要なばかりでなく、ラジカルの生成や反応に深くかかわっているため、対流圏の大気化学全体を理解するうえで極めて重要な位置を占めると考えられる。

窒素酸化物の対流圏における化学反応の主な過程を図1に示す<sup>1)</sup>。主に燃焼により発生したNOは酸化され、最終的には硝酸や硝酸塩になる。以下にこの反応の流れのうちの主なものについて簡単に述べておく。

NOは主にO<sub>3</sub>により酸化されNO<sub>2</sub>となる。NO<sub>2</sub>はさらにO<sub>3</sub>により酸化されてNO<sub>3</sub>となる。NO<sub>3</sub>

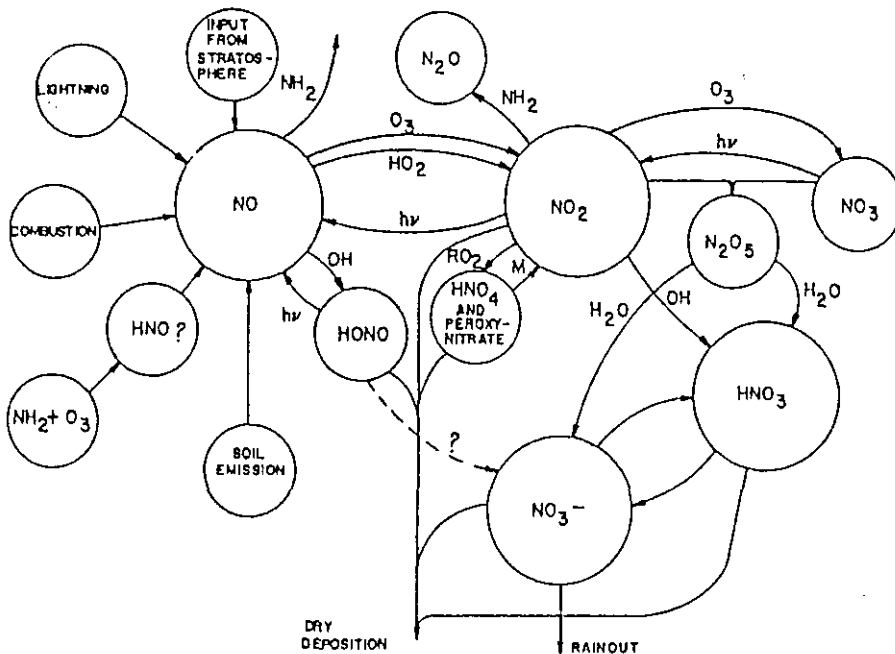
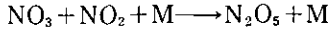
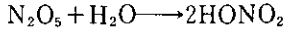


図1 対流圏におけるNO<sub>x</sub>の循環<sup>1)</sup>

のうち大半はNOと反応して再びNO<sub>2</sub>に戻るが、一部分は次に示す反応によりN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>となる。

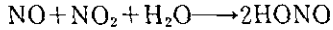


N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は熱分解で再びNO<sub>2</sub>とNO<sub>3</sub>に戻るが、一部分はH<sub>2</sub>Oと反応して硝酸となる。



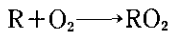
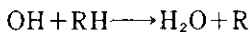
この反応は気相では非常に遅いと考えられているが、この反応はヘテロジニアスにも起こりうる。

HONOは次の反応により生成する。

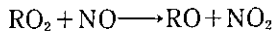


HONOは400nmより短波長の光で光分解され、NOとOHラジカルとなる。HONOの光分解は朝方のOHラジカルのソースとして重要であると考えられている。OHラジカルの別のソースはO<sub>3</sub>の光分解(λ < 320nm)で生じたO(<sup>1</sup>D)とH<sub>2</sub>Oの反応である。OHラジカルはNOともNO<sub>2</sub>とも反応する。この反応によりHONO及びHONO<sub>2</sub>が生じる。先に述べたようにHONOは容易に光分解するので昼の間は濃度が非常に低い。これに対して、HONO<sub>2</sub>は安定である。

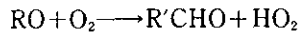
NOからNO<sub>2</sub>への酸化で、O<sub>3</sub>以外に重要なものはRO<sub>2</sub>ラジカル、HO<sub>2</sub>ラジカルによる酸化である。この過程は都市域など炭化水素が多く存在する場合に重要である。この反応ではO<sub>3</sub>を消費しないでNOを酸化するもので、光化学スモッグにより高濃度のO<sub>3</sub>が発生することを説明するうえで重要なものでもある。この過程のカギとなるのはOHラジカルと炭化水素の反応である。



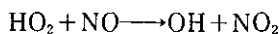
RO<sub>2</sub>ラジカルはNOを酸化しROラジカルとなる。



ROラジカルは酸素に水素原子を引き抜かれてアルデヒドになり、一方でHO<sub>2</sub>ラジカルが生成する。



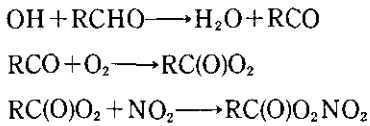
HO<sub>2</sub>ラジカルはNOを酸化する。このとき再びOHラジカルが生成する。



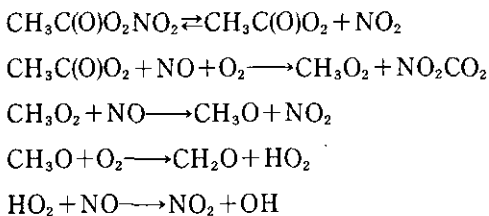
炭化水素の酸化反応で生じたRO、RO<sub>2</sub>及びHO<sub>2</sub>ラジカルはNO、NO<sub>2</sub>と反応してRONO、



RONO<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>を生成する。またアルデヒドは次の反応により peroxyacyl nitrateを生じる。

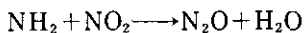


こうしてできたPAN (RがCH<sub>3</sub>の場合)は次に示す反応によりOHラジカルを生成するということがいわれている。

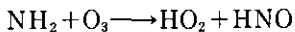


この反応は夜間のOHラジカルのソースとなりうるので重要である可能性がある。

NO<sub>x</sub>の主なシンクは乾性沈着とレインアウトである。この他にNH<sub>3</sub>とOHの反応でできたNH<sub>2</sub>の次の反応がシンクとして働く。



一方、NO<sub>x</sub>の濃度が低い場合には、



の反応によりHNOが生成し、これがNOのソースとなる。NH<sub>3</sub>がNO<sub>x</sub>のソースとなるかシンクとなるかの境界のNO<sub>x</sub>の濃度は約60pptであるといわれている<sup>2)</sup>。地球規模全体としてはシンクとしての寄与の方が大きいと考えられる<sup>1)</sup>。

以上、大雑把に対流圏のNO<sub>x</sub>の化学について述べた。これまでに、多数の研究者によってフィールド測定が行われ、モデルとの比較も試みられてきた<sup>1,3)</sup>。しかし、それらの間の一致は満足なものではなく、反応の過程についても不明確な部分も多いのが現状である。

### 3 NO<sub>x</sub>の計測手法

対流圏のNO<sub>x</sub>の計測手法について述べる前にまず、地球規模のNO<sub>x</sub>の研究を行うためにはどの物質をどの程度の精度で測定する必要があるかについて述べる。表1にNASAの対流圏の化学に関するプロジェクト研究(Tropospheric Chemistry Program)の報告書<sup>4)</sup>に報告されている必要な測定精度を引用する。この表にも示されているとおり、地球規模の研究では極めて高感度

表1 要求されるN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>の測定<sup>4)</sup>

分子	寿命	空間分解能(km)		要求される 測定感度
		鉛直方向	水平方向	
NO	1 sec to 1 day	0.5	200	1 pptv
NO <sub>2</sub>	1 sec to 1 day	0.5	200	2 pptv
HNO <sub>2</sub>	1 sec to 1 day	0.5	200	1 × 10 <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup>
NO <sub>3</sub>	1 sec to 1 day	0.5	200	4 × 10 <sup>5</sup> cm <sup>-3</sup>
HNO <sub>3</sub>	1 hr to 1 week	2	200	1 pptv

の測定が要求される。以下にこの表に掲げられている物質の測定手法について述べるが、後で述べるとおりこの感度での測定は現時点では困難である。現在までに実際のフィールド測定で用いられてきたものは化学発光法によるNO、NO<sub>2</sub>の測定、フィルター等の捕集法によるHNO<sub>3</sub>、NO<sub>3</sub>の測定、長光路吸収法によるNO、NO<sub>2</sub>、NO<sub>3</sub>、HNO<sub>2</sub>の測定などである。これらのうち、表1に掲げた感度で測定が可能なのはNOのみであると思われる。したがって、NO<sub>x</sub>の研究においては測定手法を開発することが重要な課題であるといえる。

NO<sub>x</sub>の測定手法には化学発光法、フィルター捕集法と化学発光法などを組み合わせた方法、捕集法や濃縮法でサンプリングしたものをイオンクロマト等で分析する方法、分光学的な性質を用いた方法、すなわち吸収分光法、レーザー蛍光法、多光子レーザー蛍光法、フォトフラグメント蛍光法、蛍光法レーザーレーダー、イオン化分光法、フォトサーマル分光法を用いた方法等がある。これらの方法は、一観測点における測定法、と遠隔測定に分類することもできる。また、これらの手法には校正を必要とするものと原理的に校正を必要としないものがある。以下にそれぞれの方法について原理を簡単に述べ、原理的に達成可能な測定感度を示す。原理的な測定感度以外に重要なことは、サンプリングを必要とする方法はサンプリングに伴う誤差が問題となる可能性を常に持っており、また校正を必要とする方法では校正をいかにして行うかということが重要な問題となる。ここで議論している濃度領域では校正用の試料を作る技術も現時点では確立されておらず、このこと自体が一つの重要な課題となっている。

### 3.1 化学発光法

化学発光法はNOとO<sub>3</sub>の反応によってできた励起状態のNO<sub>2</sub>の発光(600~3000nm)を測定する方法である。この過程は量子収率が非常に高いので、光を効率よく検出することができれば極めて高感度でNOを測定することができる。この方法によるNOの測定における問題点は他の物質による干渉や、壁面からの発光などである。前者の影響を押さえるため600nmより短波長の光はカットし、壁面の発光の影響などを取り除くため実際の測定はバックグラウンド、試料、校正用NOガスの測定サイクルを繰り返して行う。

化学発光法は基本的にはNOの測定法であり、他のNO<sub>x</sub>の測定では試料をあらかじめNOに変

換するコンバータを使用する<sup>9)</sup>。NO<sub>2</sub>をNOに変換するコンバータには熱によるもの、モリブデンを用いるもの、加熱した炭素を用いるもの、FeSO<sub>4</sub>などの触媒を用いるもの、光分解を用いるものなどの種類がある。コンバータに要求される性能は特定のNO<sub>x</sub>、この場合NO<sub>2</sub>のみを選択的にNOに変換すること、変換効率が高いこと、効率が湿度などの条件によって変化しないことである。上に述べたコンバータはいずれも、それぞれ一長一短があり理想的なものではない。他の物質による干渉が少ない点では触媒を用いる方法が優れているが、十分な効率を得るためには触媒ベッドの設計が難しく、また湿度による効率の低下が問題であるといわれている。

HNO<sub>3</sub>、PAN、NO<sub>3</sub>の測定には、複数のコンバータとフィルター等を組み合わせた各種の方法が考案されている<sup>6,7)</sup>。これらの方法ではフィルター及びコンバータの組み合わせの異なる幾つかの測定を交互に切替えて行い、NO、NO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>、PAN、NO<sub>3</sub>などの測定を化学発光法を基本としたひとつの装置で行うように工夫されている。

以上、化学発光法とこれをベースとした測定法について述べた。これらの方法で原理的に達成できる測定感度は表2に示した。

表2 化学発光法の測定感度

	分子	開発状況	測定の状態	感度	時間分解能	精度 (%)	干渉	プラットフォーム	備考
化学発光法	NO	4	In situ	5pptv	1sec	15	テルペン エチレン	All	感度が 湿度に依存
	NO <sub>2</sub>	4	In situ	10pptv	1sec	30	コンバータ による	All	"
	HNO <sub>3</sub>	4	In situ	200pptv	10sec	TBD	"	All	"
	PAN	2	In situ	TBv	TBD	TBD	NO, NO <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	All	PANのコンバータ ーの選択性について 研究が必要

NASAの報告書<sup>9)</sup>から引用。開発状況,1は原理的研究の段階,2は実験室段階,3はフィールドテスト,4は実用の段階。精度とは真の値と測定値の差をパーセントで表したもの。プラットフォームは測定装置を搭載する場所(地上、航空機など)。表の中でTBDとあるのは、to be determinedの意味である。

### 3.2 吸収分光法

以下に分光学的な性質を用いた測定手法について述べるが、まず最初に原理的に最も簡単である吸収法について述べる。吸収法は光源からの光の物質による吸収量から物質の濃度を求める方法で原理的には簡単ではあるが、非常に小さな吸収を測定することは技術的には困難を伴う。また、極微量な分子の吸収を測定するために吸収の光路長を非常に大きくとる必要がある。吸収法には赤外領域の吸収を用いる方法と可視及び近紫外を用いる方法に分けることができる。前者には中赤外半導体レーザーを用いる方法とフーリエ変換分光計(FTIR)を用いる方法がある。それぞれについて実際の大气中の光路における吸収を測定する方法(長光路吸収法)と多重光路セルを

用いる方法がある。また、可視域、紫外域ではキセノンランプなどの白色光源と高速スキャン分光計を用いた長光路吸収法が行われている。

中赤外半導体レーザーを用いる方法に関してはこれまでにCassidyとReid<sup>8)</sup>によってNO, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>の測定が報告されている。半導体レーザー法は非常に狭いスペクトル幅にエネルギーが集中しているため、ディテクタの雑音の影響を受けにくく、非常に高感度の測定が期待される。これまでに測定可能な最小の光学的厚さとして10<sup>-5</sup>が得られている。

FTIRを用いる方法についてはMankinらによって考察されている<sup>9)</sup>。NO<sub>x</sub>についてはPittsらは長光路セルを用いてHNO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, HOONO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, PANの測定を行っている<sup>10)</sup>。しかし、測定感度はppbのレベルであり、地球規模の対流圏の測定には不十分である。最近、非常に高精度の干渉計が開発されており、FT測定 of 分解能が約一けた向上しているの、測定感度は改善される可能性がある。また、可視、紫外域でも非常に高分解能のFT測定が可能であり、今後の検討が必要である。

高速スキャン分光系を用いた可視、紫外の長光路測定はPlattらによって行われている<sup>11-14)</sup>。また、Noxonらは太陽光や星の明りを用いて吸収測定を行っている<sup>15-17)</sup>。表3に吸収分光法の測定感度を示した。この方法は分子の吸収係数がわかれば校正を行う必要がないということが大きな利点であろう。

表3 吸収分光法の測定感度<sup>4)</sup>

	分子	開発状況	測定の状態	感度	時間分解能	精度 (%)	干渉	プラットフォーム	備考
中赤外半導体レーザー	NO	3	In situ	2.4ppbv 30pptv	1sec 1min	10 10	None known	All	
	NO <sub>2</sub>	3	"	300pptv	1min	10	"	"	
	HNO <sub>3</sub>	3	"	240pptv 30pptv	1sec 1min	10	"	"	
FTIR	HNO <sub>3</sub>	4	In situ	10ppbv	1min	20	None known	All	
	PAN	4	"	1ppbv	10sec (100m path)	25	"	"	
可視紫外長光路	NO	4	Remote	100pptv	5min (1km)	20	None known	地上	光路長は視程、オゾン濃度などで制限される。
	NO <sub>2</sub>	"	"	100pptv	1min (1km)	20	"	"	
	NO <sub>3</sub>	"	"	1pptv	5min (10km)	30	"	"	
	HNO <sub>2</sub>	"	"	20pptv	10min (10km)	20	"	"	

### 3.3 レーザー蛍光法

レーザー蛍光法は、レーザー光で励起された分子が発する蛍光を検出することにより分子の濃度を測定する方法である。レーザー蛍光法には、一光子蛍光法と、二光子過程で励起する二光子蛍光法がある。また、光解離したフラグメントの蛍光を測定するフラグメント蛍光法がある。一光子蛍光法では装置の構成をレーザーレーダー型式にすることができ、距離分解した遠隔測定を行うことも可能である。この方法は蛍光法レーザーレーダーあるいはライダー蛍光法と呼ばれる。

蛍光法の測定感度において問題になることの一つは励起状態が分子間の衝突などにより放射を伴わないで緩和する、消光(クエンチング)である。すなわち放射寿命が短く、クエンチングの小さい物質ほど蛍光測定の感度が高い。この点でNOの蛍光測定は高感度が期待される。一方NO<sub>2</sub>は放射寿命が非常に長く、クエンチングの影響が大きいため大気圧中では蛍光測定は難しい。逆にいえばNO<sub>2</sub>では励起状態のエネルギーが熱に変わりやすいわけで、NO<sub>2</sub>の測定については後に述べるフォトサーマルあるいはフォトアコースティックな測定の感度が高い。

蛍光法の測定において問題となる重要なことは他の物質による干渉である。一光子蛍光法では蛍光の波長が励起波長よりも長波長側にくる。この場合大気中の窒素や酸素のラマン散乱やエアロゾルの発する連続的な蛍光が干渉効果として重要となる。この点、二光子蛍光法では検出する蛍光の波長が励起波長より短波長にくるので干渉の効果を受けにくい。二光子蛍光法による測定で難しいことは、二光子過程はレーザー光強度の2乗に比例して起こるため、レーザー光の出力強度やビームパターンを精密に制御しなくてはならないことであろう。一光子蛍光法、二光子蛍光法はNOの測定法として有効な方法である<sup>18,19)</sup>。

LIFを用いたNO<sub>2</sub>、NO<sub>3</sub>、HNO<sub>2</sub>などの測定手法として有望なのはフラグメント蛍光法である<sup>20)</sup>。この方法では、まずひとつのレーザー光で分子を光解離し、それによって生じたNOをさらに別のレーザー光で励起してNOの励起状態からの蛍光を観測する。光解離で生じたNOは振動励起状態にあるので、この場合も、蛍光は励起レーザー光よりも短波長にくる。したがって他の物質による蛍光の干渉を受けにくい。

ライダー蛍光法は基本的には一光子蛍光法であるが、この構成をとると蛍光を観測する体積が非常に大きくなり、レーザー光を有効に利用することができる。このため感度が高く、また遠隔に測定できるメリットもある。

以上、蛍光法について述べた。これらの方法は表4に示すように非常に測定感度が高く、有望な方法である。これらの方法は187~226nmの波長領域の波長可変なレーザー光源を必要とする。現在のところこの波長域では強力なレーザーは一般的ではなく、その開発が今後の重要な課題であろう。

表4 蛍光法の測定感度<sup>4)</sup>

	分子	開発状況	測定 の 形 態	感度	時 間 分 解 能	精 度 (%)	干 渉	プ ラ ット フ ォ ー ム	備 考
一光子 蛍光法	NO	4	In situ	60pptv 8pptv 1pptv	1sec 1min 1hr	15	White fluorescence	All	
二光子 蛍光法	NO	2	In situ	36pptv 4.5pptv 0.6pptv	1sec 1min 1hr	15	TBD	All	
ライダー 蛍光法	NO	3	Remote	10pptv 5pptv 3pptv	1sec (0.1km) (4km) (8km)	15	Solarflux White fluorescence	All	レーザー エネルギー 1mJ (226nm)
フォトフラグ メント蛍光法	NO <sub>2</sub>	2	In situ	96pptv	1sec	15	TBD	All	レーザー エネルギー とくり返し 数が感度を 制限してい る。
				12pptv	1min				
	1pptv	1hr							
	NO <sub>3</sub>	1	"	22pptv	1sec	TBD	TBD	"	
HNO <sub>2</sub>	1	"	0.3pptv	1hr					
			112pptv	1sec					
			14pptv	1min	TBD	TBD	"		
				2pptv	1hr				

### 3.4 イオン化分光法

イオン化分光法ではレーザーを用いて分子をイオン化するまで励起し、電極を用いてこのイオンを検出する方法である。この方法では励起に、蛍光法よりも大きなエネルギーを必要とするが、イオンの検出の効率は1であるので高感度の測定が期待される。イオン化分光法は分光の手段としては非常に多くの研究がされているが、定量的な計測法としてはあまりデータが無いのが現状である<sup>21,22)</sup>。イオン化分光法は多光子イオン化分光法と共鳴イオン化分光法に分類することができる。一般に共鳴イオン化分光法は測定対象に対する選択性がよく、大気中の分子の測定には適している。

NOの共鳴イオン化分光法の測定に用いられる遷移のスキームについては3種類のもが文献4)で考察されている。また、NO<sub>2</sub>の多光子イオン化分光法についても考察されている。これらの方法で期待される測定感度を表5に示す。これらの方法でも紫外領域の波長可変なレーザー光源の強度が測定感度を制限しており、レーザーの開発が重要な課題となっている。

### 3.5 フォトサーマル分光法

この手法はNO<sub>2</sub>の測定手法として高感度が期待される。NO<sub>2</sub>は励起状態の放射寿命が長いので、レーザーで励起された分子は光を出す前にそのエネルギーが振動状態に移動し、さらに最終的に並進エネルギーとなる。すなわち試料ガスのうちレーザー光を吸収した部分の密度が変化す

表5 イオン化分光法による測定感度<sup>4)</sup>

	分子	開発状況	測定の状態	感度	時間分解能	精度 (%)	干渉	プラットフォーム	備考
フォトアコースティック	NO <sub>2</sub>	2	In situ	200pptv (1-5pptv)	1sec	—	H <sub>2</sub> O aerosol	All	COレーザー
共鳴セルフォトアコースティック	NO <sub>2</sub>	2	"	200pptv (1-5pptv)	100sec (1-100sec)	—	NO <sub>3</sub> , O <sub>3</sub> aerosol	地上	Arレーザー
Zeeman変調	NO <sub>2</sub>	1	"	—	—	—	None known	All	COレーザー

る。この変化を音として検出する手法がフォトアコースティック分光法であり、屈折率の変化を別のレーザーを用いて測定する手法が熱レンズ分光法などである。フォトアコースティック分光法では感度を良くするために音が共鳴するようにセルの設計を行うなどの工夫がされている。励起用のレーザーにはArイオンレーザー<sup>23,24)</sup>またはCOレーザー<sup>25)</sup>が用いられている。

屈折率の変化を検出する方法では干渉計の一方のアームの中にサンプルセルを配置する Phase Fluctuation Optical Heterodyne Detection法<sup>26)</sup>や、これをZeeman変調法と組み合わせた方法が提案されている<sup>4)</sup>。これらの方法の測定感度を表6に示す。

表6 フォトサーマル分光法による測定感度<sup>4)</sup>

	分子	開発状況	測定の状態	感度	時間分解能	精度 (%)	干渉	プラットフォーム	備考
共鳴イオン化分光法	NO	2	In situ	1pptv	1sec	TBD	TBD	All	出力の大きいUVの波長可変レーザーの開発が必要
多光子イオン化分光法	NO <sub>2</sub>	1	In situ	1pptv	1sec	—	RNO <sub>2</sub>	All	"

### 3.6 捕集法

これまでに報告されているHNO<sub>3</sub>の測定のほとんどのものはフィルターを用いた測定である。エアロゾルはテフロンフィルターで捕集されHNO<sub>3</sub>はナイロンフィルターで捕集される。サンプリング終了後HNO<sub>3</sub>は溶液に抽出されてイオンクロマトグラフで分析される<sup>27)</sup>。

NH<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の測定法として注目すべきものはタングステン酸化物を用いた捕集法である<sup>28)</sup>。この方法はWO<sub>3</sub>をコーティングした石英管とWO<sub>3</sub>をコートした砂を用いた捕集装置を直列に配置した装置を用いる。石英管にはNH<sub>3</sub>とHNO<sub>3</sub>が捕えられ、砂にはNH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>が捕えられる。捕集を終えた後これらの部分ごとに分離して加熱すると捕集されたNH<sub>3</sub>はNH<sub>3</sub>としてHNO<sub>3</sub>はNO<sub>2</sub>として、またNH<sub>4</sub><sup>+</sup>はNH<sub>3</sub>としてNO<sub>3</sub><sup>-</sup>はNO<sub>2</sub>として取り出すことができる。取り出したNO<sub>2</sub>とNH<sub>3</sub>はもうひとつのWO<sub>3</sub>コートした石英管と高温のコンバータを用いて独立に定量できる。この他にFarmerら<sup>29)</sup>による凝結法も有望な手法である。これらの方法の測定感度を表7に示す。

表7 捕集法,その他による測定感度<sup>4)</sup>

	分子	開発状況	測定 の形 態	感 度	時 間 分 解 能	精 度 (%)	干 渉	プラ ット フォ ーム	備 考
フィルター	NO <sub>3</sub>	4	In situ	4pptv	1hr	30	HNO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	All	
	HNO <sub>3</sub>	4	In situ	2pptv	1hr	30	HN <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> aerosols, N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	All	
タングステック アシッド	NO <sub>3</sub>	3	In situ	70(10)pptv	20min	20	TBD	All	分析に10~ 20分を要す る。
	HNO <sub>3</sub>	3	In situ	70(10)pptv	20min	20	TBD	All	
Condensation	HNO <sub>2</sub>	4	In situ	15pptv	1hr	TBD	PAN	All	hydrolysis productsを 分離できない。
	HNO <sub>3</sub>	3	In situ	20pptv	1hr	TBD	Aerosols, aqueous phase reaction	All	
Gas Chromatography	PAN	2	In situ	5pptv	1min	15	TBD	All	

#### 4 おわりに

以上、NO<sub>x</sub>の計測手法について述べてきた。現時点では、地球規模の研究に十分な測定感度を得られているのはNOの測定のみであり、計測手法の開発が重要な課題である。NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, PAN, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の測定については、十分な感度の測定手法の開発が進められており、近い将来、これらの物質の高精度の測定が可能になると期待される。NO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>については長光路吸収法による測定が都市域で行われているが、地球規模の研究には感度が不十分である。これらの物質については現在のところ地球規模の測定に十分な感度の装置の開発は行われていない。さらに、HNO<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の測定手法については概念的にも有望な方法が考えられていないのが現状である。今後の課題のひとつは、現在、原理的には測定手法として確立している手法の技術的な



開発, 具体的に言えば例えば化学発光法をベースとした手法, レーザー蛍光法, 捕集法など, を進めることが重要である。その一方で,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ 等を測定するための基礎的な研究が必要であろう。

#### 引用文献

- 1) Stedman, D.H. and R.E.Shetter (1983) : The global budget of atmospheric nitrogen species. *Adv. Environ. Sci. Technol.*, **12**, 411-454.
- 2) Logan, J.A., M.J.Prather, S.C.Wofsy and M.B.McElroy (1981) : Tropospheric chemistry: A global perspective. *J. Geophys. Res.*, **86**, 7210-7254.
- 3) Anderson, L.G. (1983) : Fate of nitrogen oxides in urban atmospheres. *Adv. Environ. Sci. Technol.*, **12**, 371-409.
- 4) McNeal, R.J. (1983) : Assessment of techniques for measuring tropospheric  $\text{N}_x\text{O}_y$ . Proceedings of a workshop, NASA conference publication, 2292.
- 5) Kley, D. and M.McFarland (1980) : Chemiluminescence detector for NO and  $\text{NO}_2$ . *Atmos. Technol.*, **12**, 63-69.
- 6) Miller, D. and C.W.Spicer (1975) : Measurement of nitric acid in smog. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **25**, 904-942.
- 7) Kelly, T.J. and D.H.Stedman (1979) : Chemiluminescence measurements of  $\text{HNO}_3$  in air. *In: Current Methods to Measure Atmospheric Nitric Acid and Nitrate Artifacts*. R.K.Stevens (ed.), EPA Report 600/2-79-051.
- 8) Cassidy, D.T. and J.Reid (1982) : Atmosphere pressure monitoring of trace gases using tunable diode lasers. *Appl. Opt.*, **21**, 1185-1190.
- 9) Mankin, W.G. (1980) : Airborne spectroscopic measurements for tropospheric chemistry. *Atmos. Technol.*, **12**, 46-49.
- 10) Tuazon, E.C., A.M.Winer, R.A.Graham and J.N.Pitts,Jr. (1979) : Atmospheric measurements of trace pollutants by kilometerpathlength FT-IR spectroscopy. *In: Advances in Environmental Science and Technology*. J.N.Pitts,Jr. (ed.), John Wiley and Sons.
- 11) Platt, U. and D.Perner (1980) : Direct measurement of atmospheric  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$  and  $\text{SO}_2$  by differential optical absorption in the near UV. *J. Geophys. Res.*, **85**, 7453-7458.
- 12) Platt, U., D.Perner, G.W.Harris, A.M.Winer and J.N.Pitts (1980) : Observation of nitrous acid in an urban atmosphere by differential optical absorption. *Nature*, **285**, 312-314.
- 13) Platt, U., D.Perner, A.M.Winer, G.W.Harris and J.N.Pitts (1980) : Detection of  $\text{NO}_3$  in the polluted troposphere by differential optical absorption. *Geophys. Res. Lett.*, **7**, 89-92.
- 14) Platt, U., D.Perner, J.Schroder, C.Kessler and A.Toennissen (1980) : The diurnal variation of  $\text{NO}_3$ . *J. Geophys. Res.*, **86**, 11965-11970.
- 15) Noxon, J.F. (1978) : Tropospheric  $\text{NO}_2$ . *J. Geophys. Res.*, **83**, 3051-3057.
- 16) Noxon, J.F. (1981) :  $\text{NO}_x$  in the Mid-Pacific troposphere. *Geophys. Res. Lett.*, **8**, 1223-1226.
- 17) Noxon, J.F., R.B.Norton and E.Marovich (1980) :  $\text{NO}_3$  in the troposphere. *Geophys. Res. Lett.*, **7**, 125-128.
- 18) Bradshaw, J., M.O.Rodgers and D.D.Davis (1982) : Single photon laser-induced fluorescence detection of NO and  $\text{SO}_2$  for atmospheric conditions of composition and pressure. *Appl. Opt.*, **21**, 2493-2500.

- 19) Bradshaw, J. and D.D.Davis (1982) : Sequential two-photon laser-induced fluorescence -A new method for detecting atmospheric trace levels of NO. *Opt. Lett.*, **7**, 224-226.
- 20) Rodgers, M.O., K.Asai and D.D.Davis (1980) : Photofragmentation laser induced fluorescence: A new method for detecting atmospheric trace gases. *Appl. Opt.*, **19**, 3597-3605.
- 21) Hurst, G.S., M.H.Nayfeh and J.P.Young (1977) : One-atom detection using resonant ionization spectroscopy. *Phys. Rev. A*, **15**, 2283-2292.
- 22) Brophy, J.H. and C.T.Rettner (1979) : Laser two-photon ionization spectroscopy: A new method for real-time monitoring of atmospheric pollutants. *Opt. Lett.*, **4**, 337-339.
- 23) Terhune, R.W. and J.E.Anderson (1977) : Spectrophone measurements of the absorption of visible by aerosols in the atmosphere. *Opt. Lett.*, **1**, 70-72.
- 24) Fried, A. (1982) : A study of measurement interference in the optoacoustic detection of NO<sub>2</sub> by argon-ion laser excitation. *Appl. Spect.*, **36**, 562-565.
- 25) Kreuzer, L.B., N.D.Kenyon and C.K.N.Patel (1972) : Air pollution: Sensitive detection of ten pollutant gases by carbon monoxide and carbon dioxide lasers. *Science*, **177**, 347-349.
- 26) Friedrich, D.M. (1983) : Optical-phase-shift method for absorption spectroscopy. *In: Ultra-sensitive Laser Spectroscopy*, D.S.Kliger (*ed.*), Academic Press.
- 27) Shaw, R.W., Jr., R.K.Stevens, J.Bowermaster, J.W.Tesch and E.Tew (1982) : Measurements of atmospheric nitrate and nitric acid: The denuder difference experiment. *Atmos. Environ.*, **16**, 845-853.
- 28) Braman, R.S., T.J.Shelley and W.A.McClenny (1982) : Tungstis acid for preconcentration and determination of gaseous and particulate ammonia and nitric acid in ambient air. *Anal. Chem.*, **54**, 358-364.
- 29) Farmer, J.C. and G.A.Dawson (1982) : Condensation sampling of soluble atmospheric trace gases. *J. Geophys. Res.*, **87**, 8931-8942.

#### 4 衛星搭載型センサーによる大気温度及び成分の測定

### Measurements of the Atmospheric Temperature, Aerosol and Trace Gases by Satellite Sensors

竹内延夫<sup>1</sup>

Nobuo TAKEUCHI<sup>1</sup>

#### 要 旨

人工衛星に搭載されたイメージセンサーは気象、土地利用、資源、海洋監視など多方面に利用されているが、多チャンネルの測定データから大気成分の空間プロファイルを導出するサウンダーも着実な進歩を遂げており、高層の大気科学の発展に大きな進歩をもたらしている。大気温度や微量成分の導出に用いられる衛星センサーとそれらによる測定例を紹介する。

#### Abstract

Satellite image sensors are widely used in the field of meteorology, land use classification, resource search and marine monitoring. "Sounders", another type of satellite sensors, which derive the spatial profile of meteorological parameters and atmospheric species from multi-channel data, also show steady progress. In this report, satellite sensors used for the derivation of atmospheric temperature and trace gases are surveyed with some examples of the measurement.

#### 1 はじめに

高層の微量物質の光化学反応や循環は大気科学の重要な課題であり、地球規模の気候・環境問題に大きな影響を与えるが、人工衛星に搭載されたセンサーによる測定が始まるまで、その測定は局所的であり、しかも測定例は実態を把握するためには余りにも不十分であった。人工衛星の出現によって、広域の状態を周期的に実時間で測定することが可能になり、その結果、地球の放射収支、放射収支と密接な関連を持つエアロゾルの空間分布、気圏・水圏・土圏で相互に交換する物質の循環状態、光化学反応の解明の基礎となる微量物質の地域的・高度的分布の情報、等が周期的に得られるようになった。これら人工衛星に搭載されるセンサーは自ら電磁波をプローブ光として発射するアクティブ・センサーと、太陽光や物質の熱放射からの赤外線光源とするパシ

1. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2

Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, 305, Japan.

ブ・センサーの2種類に分けられる。使用する電磁波領域には、紫外、可視、赤外領域とマイクロ波領域がある。アクティブ・センサーには可視領域のライダーとマイクロ波領域の合成開口レーダー(SAR)などがある。アクティブ・センサーは空間プロファイルを直接測定できるという大きな特徴を持つが、光源強度の限界により到達距離に限度があるので、地球規模の広い領域を測定するにはパシブ・センサーの方が一般に多く用いられている。パシブ・センサーにも、マイクロ波領域と可視・赤外領域のセンサーがある。LANDSAT衛星に搭載されて陸域・水域環境や資源の探査に用いられる2次元画像タイプのMSS(多重スペクトル走査放射計)やTM(セマティック・マップパー)は可視・赤外域のパシブ・センサーである。それらについては数多くの解説がある<sup>1)</sup>ので割愛し、本報告では気温や微量気体などの大気の状態を多チャンネルの測定データから“inversion method”で導出するサウンダー(分布状態を測定するセンサーは“サウンダー”と呼ばれる)について現在までの概況をレビューする<sup>2-4)</sup>。

## 2 サウンダーの原理

サウンダーが探査する大気の状態には、気温、湿度(水蒸気圧)、風の場合、微量物質分布などがある。これらの測定では、成層状態(同一高度の大気層が均一の性質を持つこと)を仮定し、放射伝達方程式を用いて、複数のチャンネルの放射光強度から、多元連立一次方程式の解として気温や物質濃度の分布を求める。サウンダーには、鉛直プロファイラー、縁辺スキャナーの2種類がある。

### 2.1 鉛直プロファイラー

鉛直プロファイラーは、図1に示すように、衛星から鉛直下方を眺めるものである。大気に成層状態を仮定し、地上を $z=0$ 、衛星位置を $z=\infty$ として質量行路長

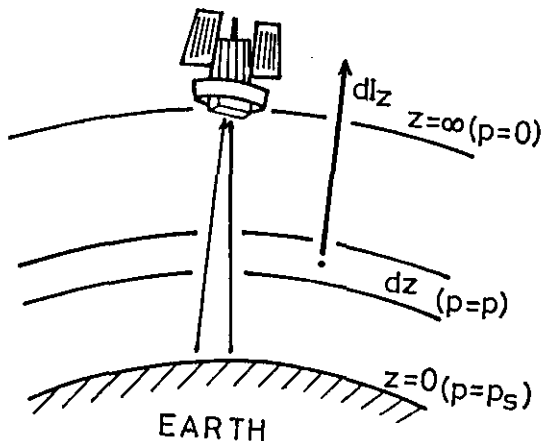


図1 鉛直プロファイラーの測定時における行路図

$$u = \int_0^z p(z') dz'$$

を定義する。Planckの式 $B(\nu, T(p))$ ( $\nu$ は波数,  $T$ は温度)は波数が一定のとき温度と1:1に対応する。気圧が $p$ である位置から衛星の位置( $p=0$ )までの透過率 $\tau(\nu, p)$ を用い、 $y = -\ln p$ とおくと、外向きの放射 $I(\nu)$ は、

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\nu, T(y)) K(\nu, y) dy \quad (1)$$

となる。この式の導出には局所熱平衡定理を用いた。地表面気圧は $p_s$ であるが、地表面を等温で無限に厚い層( $p \rightarrow \infty$ ;  $y \rightarrow \infty$ )で近似した。 $K(\nu, y) = -d\tau(\nu, y)/dy$ である。 $\nu$ に関して複数のチャンネルについて、式(1)を解くことによって、気温や水蒸気の鉛直プロファイルを求めることができる。その解法については3節で述べるが、地上付近に厚い雲がある場合や上層に薄い雲がある場合に、正確に求められない欠点がある。また、光路は鉛直方向に取られているので、濃度の薄い物質も測定されない。

鉛直プロファイラーはTIROS-NやNOAAに搭載されたTOVSが良く知られており、既に温度の測定に実用に供されている。鉛直プロファイラーには熱赤外領域を利用する上述のもの以外に、紫外光のオゾンからの後方散乱を利用するSBUV(SOLAR BACK SCATTER ULTRA VIOLET)がある。

\* TIROS-N: 実験用気象衛星, 軌道, センサーはNOAAと同じ, 1978/休止,

\* NOAA: 気象衛星, 高度810km, 太陽同期軌道, 周期101.2分, 6, 7, 8, 9号が稼動中。

センサーはAVHRR(ADVANCED VERY HIGH RESOLUTION RADIOMETER), TOVS(TIROS OPERATIONAL VERTICAL SOUNDER), SEM(SPACE ENVIRONMENT MONITOR: 宇宙線のモニター)を搭載している。

## 2.2 縁辺スキャナー

大気の成層状態(高度が同一の大気が一様であること)を仮定した場合、地球の接線方向の放射を測定した方が質量行路長をはるかに長くとることができる。この手法を取り入れたのが、NIMBUS-7で実験された縁辺スキャナー(LIMS)である。LIMS自身は既に活動を終えているが、優れた方法であるので紹介する。縁辺スキャナーでは鉛直方向では計れなかった微量の気体濃度を測定することが可能となる。また、垂直方向の距離分解能を約3kmと高精度にとることができ、測定に際して、雲に影響されることがない。測定の概要を図2に示す。光源には大気からの熱放射を用いる場合と、太陽光を光源とする場合がある。両者の地球における強度は、約4 $\mu\text{m}$ のところで等しくなるので、紫外、可視、近・中赤外では太陽光を、4 $\mu\text{m}$ より長波長では熱赤外放射を用いる。縁辺スキャナーは地球の地平線の方向を見るので水平分解能は300kmと悪くなる。成層圏より低い高度では、大気による吸収が大きすぎて不透明になるので、測定できない

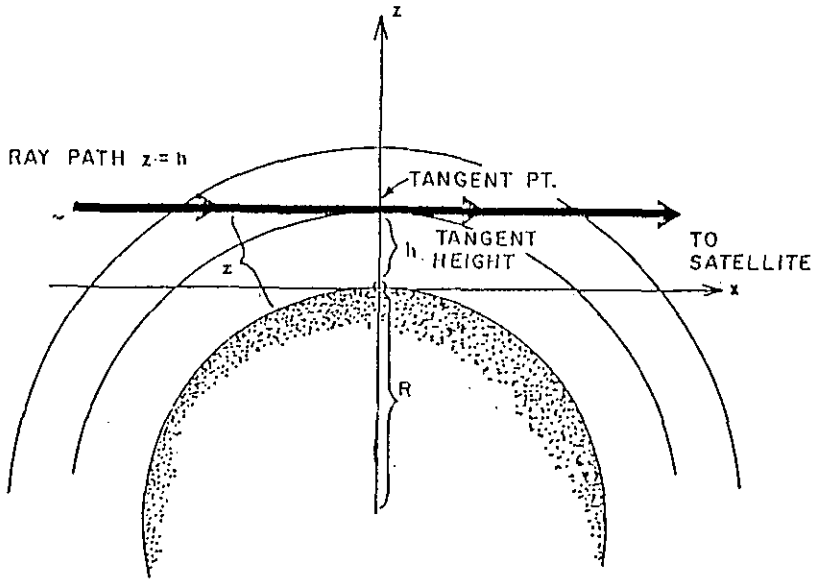


図2 縁辺スキャナーの測定時における行路図

い。衛星搭載センサーに入射する放射は、式(1)と同じく次のように書かれる。

$$I(\nu, h) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\nu, T) K(\nu, h, x) dx \quad (2)$$

ここで、 $K(\nu, h, x) = d\tau(\nu, h, x)/dx$ である。 $x$ は行路長に沿った座標で、衛星の反対側が $x = -\infty$ 、衛星側が $x = \infty$ である。 $h$ は地球への接線高度である(図2参照)。縁辺スキャナーは、最初NIMBUS-6のLIRR(LIMB INFRARED RADIOMETER)で実験され、その後NIMBUS-7のLIMSやSAMS, SAMIIで用いられている。太陽光を光源するときは、縁辺遮へい法(LIMB OCCULTATION METHOD)と呼ばれる。

\*NIMBUS-7 : センサー開発用実験衛星、高度955km、太陽同期軌道、周期101.4分、1978、OCT. 打ち上げ<sup>9)</sup>。

### 3 気温及び微量気体濃度分布の導出

#### 3.1 鉛直プロファイラー

鉛直プロファイラーを用いた気温や微量成分の測定について式(1)から出発してその導出を述べる。気温は式(1)の中で、 $B(\nu, T)$ に含まれる。微量物質は透過率に関係する。式(1)を解くには、気温または透過率のどちらかを知っている必要がある。炭酸ガスや酸素は混合比が一定とみなせるので、その吸収体の波長を用いて温度の測定を行う。温度の鉛直分布が求まると、そのデータを用いてそれぞれの微量気体の吸収波長で測定を行い、濃度分布を求めることができる。ここでは、気体の混合比がわかっているもの( $K(\nu, y)$ が既知)として温度の分布を求める

一方法を述べる。 $\tau(\nu, y)$ , したがって $K(\nu, y)$ を求めるにはAFGL(Air Force Geophysics Lab.)の大気光学モデル<sup>6,7)</sup>が有効である。式(1)は単色光についての式であるが、第*i*チャンネルの検出器の波長幅を $\Delta\nu_i$ としてその範囲で積分したときのI, B, Kを添字*i*を付けて表す。 $B_i(y)$ は温度の関数であるので、 $B_i(y)$ を求めれば、温度プロファイルを得ることができる。 $B_i$ が $\nu$ に対して共通で変わらないものとし、 $B(y)$ (*i*を落とす)を直交関数 $S_j(y)$ (例えば三角関数)で展開し、その係数を $b_j$ とするとM個のチャンネルに応じてM個の線形連立方程式が成立する。実験誤差 $\eta_i$ を含め、ベクトルで表示すると

$$\vec{I} = A\vec{b} + \vec{\eta} \quad (3)$$

となる。ここで、

$$A_{ij} = \int_{-\infty}^{\infty} S_j(y) K_i(y) dy$$

である。式(3)は誤差項 $\vec{\eta}$ があるために、 $\vec{b}$ は単純に

$$\vec{b} = A^{-1}\vec{I} = (A^T A)^{-1} A^T \vec{I}$$

とはならない(実際には解が発散する)。

これに対する一つの解法は、“smoothness”の概念を導入し、拘束条件を設けることである<sup>8)</sup>。例えば、“smoothness”として2次階差を最小にするという条件を選ぶことは

$$\sum_j (b_{j-1} - 2b_j + b_{j+1})^2 + \gamma^{-1} \sum_i \eta_i^2 = \min. \quad (4)$$

を満足する解を選ぶことに相当する。 $\gamma$ はLagrangeの未定定数で、 $\gamma$ が大きいほど移動平均の寄与が大きいことを意味する。 $\gamma$ を適当に選ぶことによって安定な解が求められる。

他の方法は、Chahineによる逐次近似の方法である<sup>9)</sup>。*n*番目と(*n*+1)番目の逐次解を考えて、その間に $I_i^0 - I_i^{(n)} = B_i^{(n+1)}(T) - B_i^{(n)}(T)$ , または $I_i^0/I_i^{(n)} = B_i^{(n+1)}/B_i^{(n)}$ が成り立つものとする( $I_i^0$ は測定値)。*n*番目の解 $B_i^{(n)}(T)$ がわかっているものとする式(1)によって $I_i^{(n)}$ が求められる。上記の仮定によって $B_i^{(n+1)}(T)$ が求まる。この値から求められた $I_i^{(n)}$ が実測値 $I_i^0$ と必要な精度で一致するまで逐次近似を繰り返して真の $B_i(T)$ を求めることができる。

### 3.2 縁辺スキャナー

鉛直プロファイラーが視野方向を一定として波長の異なる多チャンネルを用いたのに対し、縁辺スキャナーでは波長は一定として視野方向(したがって接線高度*h*)を変えて成層状態の大気から異なる透過率 $\tau$ を得る。 $\tau(h, x) = (\text{消散係数}) \times (\text{吸収体量})$ である。吸収体重量*a*は $\int \rho(x') dx'$ で与えられ、(*q*は吸収気体の混合比、 $\rho(x)$ は行路座標*x*における大気密度)非常に複雑な関数である。Gilleらは*x*からの温度に依存した荷重平均の吸収体量*a*と、温度と質量を荷重とする平

均気圧  $p$  によって透過率を展開し、行路を接線高度の両側に分けて、 $I_i(h)$  ( $\nu$  は一定なので平均気圧  $p$  によって透過率を展開し、行路を接線高度の両側に分けて、 $I_i(h)$  ( $\nu$  は一定なので省略) を計算した<sup>10)</sup>。光線の行路自体も屈折率(気圧)の変化によって曲げられるので、計算は非常に複雑で膨大となり、多数の近似法が提案されている<sup>11)</sup>。

#### 4 センサー各論及び測定結果

##### 4.1 TOVS

TOVS(Tiros Operating Vertical Sounder)は、サウンダーとして現在実用に供されている唯一の大気観測用センサーともいえるもので、TIROS-N(1978, Oct. 打ち上げ)とNOAA-6(1977, Jun 打ち上げ)に搭載された<sup>12)</sup>。次の三つから成る：

- \* SSU/Stratospheric Sounding Unit,
- \* HIRS-2/High Resolution Infrared Radiation Sounder-model 2,
- \* MSU/Microwave Sounding Unit.

式(1)の荷重関数の例として温度測定に用いられるHIRSのチャンネル1~7(CO<sub>2</sub>の吸収帯：15.0, 14.7, 14.5, 14.2, 14.0, 13.7, 13.4 $\mu$ m)の荷重関数(式(1)の $K(\nu, y)$ )を図3に示し

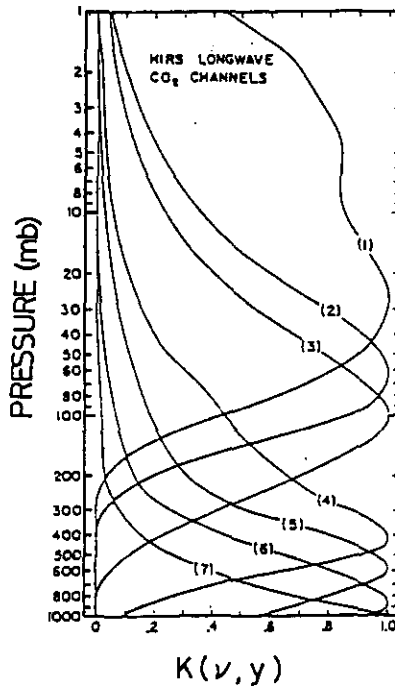


図3 HIRS(TOVSのセンサーの一つ)のチャンネル1-7(CO<sub>2</sub>チャンネル、波長は本文参照)の荷重関数  
縦軸は気圧(単位mb)、横軸は荷重関数の大きさ。



表1 NIMBUS-7 搭載センサー

センサー	チャンネル	波長域 $\mu\text{m}$	測定項目	
CZCS	1	0.433-0.453	クロロフィル	
沿岸水色色差計	2	0.510-0.530	クロロフィル	
Coastal	3	0.540-0.560	黄色物質	
Zone	4	0.660-0.680	クロロフィル	
Color	5	0.700-0.800	表面植物	
Scanner	6	10.5-12.5	表面水温	
ERB 地球放射収支計	1, 2	0.2-3.8	太陽放射	
	3	0.2-5.0		
	4	0.526-2.8		
	5	0.698-2.8		
	6	0.395-0.508		
	7	0.344-0.46		
	8	0.2-0.41	地球放射	
	9	0.275-0.36		
	Earth Radiation Budget	10		0.25-50
	11, 12	0.2-50		
	13	0.2-3.8	定査による地球反射、放射	
	14	0.695-2.8		
	15-18	0.2-4.8		
	19-22	4.5-50		
LIMS	1	6.08-6.39	NO <sub>2</sub>	
地球圏縁成層圏	2	6.41-7.25	H <sub>2</sub> O	
赤外モニター	3	8.64-10.64	O <sub>3</sub>	
Limb infrared monitoring of stratosphere	4	10.87-11.76	HNO <sub>3</sub>	
	5	13.16-17.24	CO <sub>2</sub>	
	6	14.71-15.75	CO <sub>2</sub>	
SAM II Stratospheric aerosol measurement radiometer		0.97-1.03	成層圏エアロゾル 測定放射計	
SAMS 成層圏中間圏 サウンダー Stratosphere and mesosphere sounder	A1*	14.4-15.7	温度、湿度、CO <sub>2</sub> 鉛直高度分布、風	
	A2	4.1-5.4	CO分布	
	A3		NO分布	
	A4	2.5-2.6	H <sub>2</sub> O分布、風	
	B1		H <sub>2</sub> O分布	
	B2	25-100	H <sub>2</sub> O分布	
	C1	14.5-15.7	温度、高度	
	C2	7.5-7.8	N <sub>2</sub> O分布	
	C3		CH <sub>4</sub> 分布	
SBUV/TOMS 太陽紫外・全オゾン量測定分光計 Solar backscatter ultra-violet and total ozone mapping spectrometer	1	0.2550-0.2560	高度28-55kmのオゾン量 (SBUV)	
	2	0.2730-0.2740		
	3	0.2825-0.2835		
	4	0.2871-0.2881		
	5	0.2922-0.2932		
	6	0.2970-0.2980		
	7	0.3014-0.3024	対流圏のオゾン量 (SBUV)	
	8	0.3053-0.3063		
	9	0.3120-0.3130		
	10	0.3170-0.3180		
	11	0.3307-0.3317		
	12	0.3383-0.3413		
1	0.3120-0.3130	オゾンの全量 (TOMS)		
2	0.3170-0.3180			
3	0.3307-0.3317			
4	0.3393-0.3403			
5	0.3595-0.3605			
6	0.3795-0.3805			
SMMR 走査型多周波マイクロ波放射計 Scanning multi-channel microwave radiometer	1	4.17cm-4.91cm	海面温度、風速、水蒸気、	
	2	2.43cm-3.17cm	雨中心水量、	
	3	1.29cm-2.03cm	降雨、海水、	
	4	0.99cm-1.73cm	地表のマイクロ波映像	
	5	0.44cm-1.18cm		
THIR 遠赤外放射計 Temperature humidity IR radiometer	1	6.5-7	水蒸気	
	2	10.5-12.5	地表温度、雲頂温度	

\* A, B, Cは標準設定条件における検線高度86, 60, 50kmに相当する。

た(HIRSには20個のチャンネルがあり、表面温度、全オゾン量、水蒸気、雲量を測定している)。MSUはマイクロ波領域の酸素の吸収線を利用した温度測定用のセンサーである。これらのセンサーによる温度の鉛直プロファイルとラジオゾンデによるグランドトゥースとの差は最大 $3^{\circ}$ 以内で一致することが知られている。SSUはSAMS(後出)と同じく、PMC(Pressure Modular Cell)を用いたセンサーで、そのため高感度になっており、通常得られない上部成層圏の分布を測定することができる。TOVSによって質量密度や水蒸気の分布もルーチンの測定されている<sup>13)</sup>。

#### 4.2 SBUV/TOMS

SBUV/TOMSはNIMBUS-7に搭載された実験用センサー(表1)の一つである。SBUVとTOMSは一緒に搭載されているが、全く独立のセンサーである。共にオゾンが太陽からの紫外線を効率良く散乱することを利用している。散乱光を光源としているので、式(1)における $B(\nu, T)$ はPlanck関数でなく、オゾンの散乱に依存したものとなる。SBUVはダブルEbert-Fastie分光器からなり、視野角(FOV) $11.33^{\circ} \times 11.33^{\circ}$ で真下の地上を向いており、地上分解能は200kmである。波長は250nmから340nmの間で3nmの幅で12波長が選択される。図4にはSBUVによって測定された各シーズン(1, 4, 7, 10月の1か月平均)のオゾン濃度の緯度-高度分布(経度方向には平均)が示されている<sup>14)</sup>。高度約30kmの赤道上空に約10ppmvの高濃度のオゾンが存在し、地上付近では極地方の方が高濃度になっていることがわかる。

一方TOMSは $3^{\circ}$ (地上分解能50km)  $\times$   $3^{\circ}$ の視野角を持ち、衛星進行方向と垂直に $\pm 51^{\circ}$ (地上距離900km)走査し、オゾン全量のマッピングを行う。TOMSでは312.5nmと380nmの間から1nm幅で6波長を選択して使用する。

#### 4.3 LIMS

NIMBUS-7のLIMSは検出器の固体冷媒の寿命から他のセンサーより早く約半年で使命を終えたが、成層圏のオゾン層の光化学に関連する物質という観点から $\text{NO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{CO}_2$ を測定対象気体として選択した(表1参照)。予算の都合からメタンは省かれているが、これはSAMSで補われる。 $\text{CO}_2$ が広帯域のチャンネルと狭帯域のチャンネルで測定されるのは、気圧を正確に求めるためである<sup>15)</sup>。高度方向の走査は、接線高度43kmを中心に $\pm 1.5^{\circ}$ (接線高度にして $\pm 72\text{km}$ )を往復24秒かけて行っている。このLIMSによって $\text{NO}_2$ の全球分布の昼夜の変化や $\text{HNO}_3$ の全球分布が初めて測定された。 $\text{HNO}_3$ の1979年1月6日の経度方向に平均した高度-緯度濃度分布を図5に示す。両極の高度25km付近で高濃度を取ることが示されている。

#### 4.4 SAMS

LIMSよりもさらに狭いスペクトル帯域を得るために、フィルターとして図6のような圧力変動セルを使用したセンサーがSAMSである<sup>16)</sup>。これはNIMBUS-4, 5でSCR(Selective Chopper

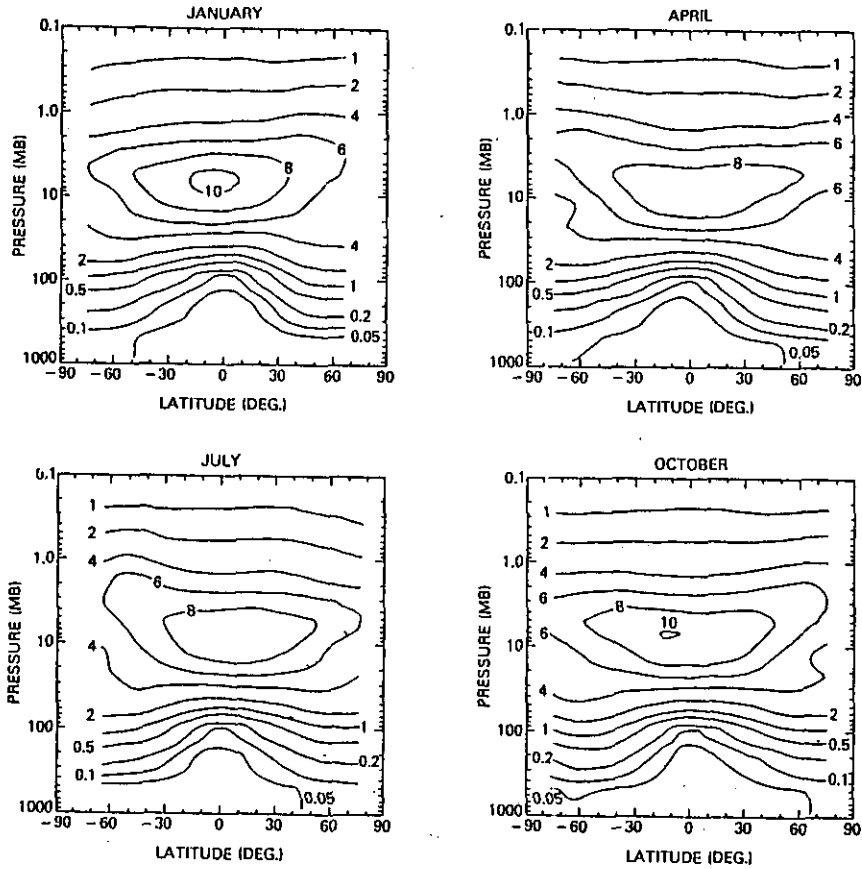


図4 SBUVによって測定された1,4,7,10月のオゾン濃度(ppmv)の緯度-高度分布

Cell)として試され、NIMBUS-6でPMR(Pressure Modulator Radiometer)として改良されたものである。SAMSは水平方向 $1.6^\circ$ (地上分解能100km)鉛直方向 $0.16^\circ$ (同10km)の視野角を持つ。走査は基準方向を挟んで鉛直方向に $3^\circ$ (約200km)の幅の測定を行うが対象気体の分布に応じて基準設定時に接線高度をA:86km, B:60km, C:50kmに選択している。圧力はセルの機械的共振に合わせて、20~40Hzで行われる。さらに感度を上げるために240Hzで二重変調している。SAMSは測定気体に応じて6チャンネルを持っている。気体の種類と波長、セル圧力などの特性は表1に示されている。SAMSでは圧力変調による吸収量の変化を利用するので、そのスペクトル幅は狭い。これを利用してドプラースhiftの量から風速を求めることができる。SAMSによる $N_2O$ や $CH_4$ の月平均の緯度別分布量の測定が報告されている。

#### 4.5 SAM II

SAM IIは $1.000\mu m$ を中心波長とし、半値全幅 $0.038\mu m$ の帯域をもつ放射計を検出器とするセ

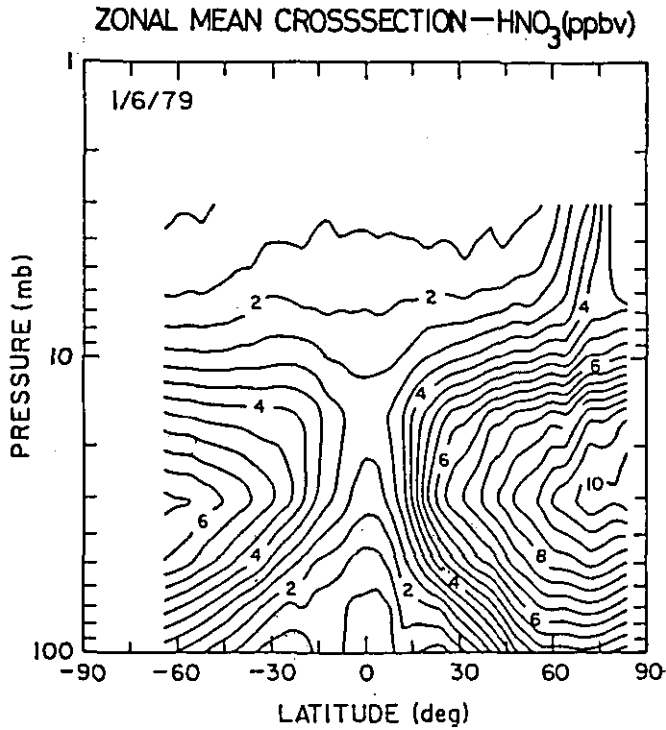


図5 1979年1月6日におけるHNO<sub>3</sub>濃度の緯度-高度分布(zonal mean cross section, 経度方向には平均) 単位はppbv.

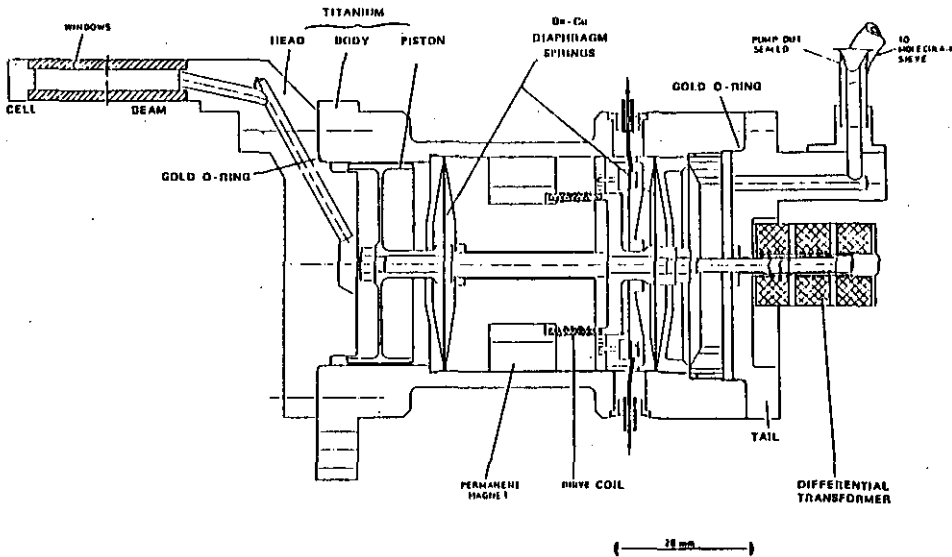


図6 SAMSの圧力変調セルのブロック図

センサーである。太陽光を光源とし衛星の日昇、日没時に測定を行う(縁辺遮へい法)ので、一周で2回測定できる。熱放射や散乱光を光源としないので、式(1)で $B(\nu, T)$ は既知の定数となり、温度に関係なく濃度分布を求めることが可能となる。太陽同期軌道を持つ衛星では、同一緯度を常に等しいローカル時間に通過するのでNIMBUS-7では特定の緯度しか測定できない。そこで同種の測器をSAGE衛星(現在はSAGEIIが稼働中)に載せ、太陽非同期の軌道を運行させ、4~6か月で全地球を測定している。SAMIIの瞬間視野は0.6分で、太陽の直径(32分)を2秒で走査する。図7にSt. Helens爆発後2.5か月の成層圏エアロゾルの分布例を示す。爆発以後北半球の高緯度地方に滞留しているのが良くわかる<sup>17)</sup>。

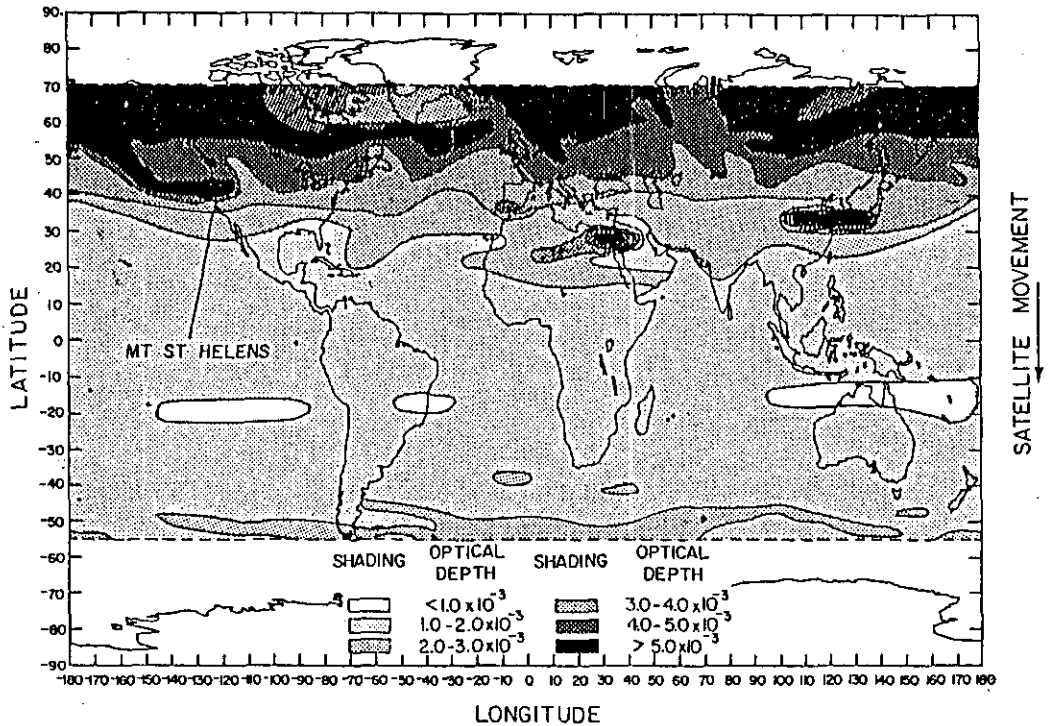


図7 SAMIIによって測定されたSt. Helens山爆発2.5か月後の成層圏エアロゾルの全地球的分布

## 5 おわりに

以上衛星搭載のサウンダー型センサーにより、高層大気的气温分布や微量物質分布を全地球的にまた継続的に測定することが可能になり、地球規模の環境問題や気象現象の解明に多大の進歩をもたらしたことを紹介した。我が国でも国産衛星“おおぞら”に紫外領域で縁辺遮へい法を利用しエアロゾルとオゾン測定するエアロゾル・オゾン観測装置(ALA)やSBUVと類似の中間紫

外大気光観測装置(BUV)やフィルターにアレイ型分光器を用いた縁辺スキャナーの大気周縁赤外分光観測装置(LAS)を搭載している<sup>18)</sup>。

NIMBUS-7による観測を契機として地球規模の放射収支の高精度な測定や、オゾン、NO<sub>2</sub>、エアロゾル等の気候、環境に及ぼす微量気体成分の実態解明が急速に進んでいる。今後継続的測定データの集積と共に人工衛星搭載センサーによる観測は大気科学の進展に益々重要な寄与をなすものと思われる。

最後に文献を提供して下さった高島勉氏(気象研究所)と松崎章好氏(宇宙科学研究所)に感謝する。

### 引用文献

- 1) 興石 肇(1982) : 宇宙船搭載可視・近赤外イメージング装置, 日本リモートセンシング学会誌, 2 (2), 3-37.
- 2) 会田 勝(1982) : 大気と放射過程, 気象学のプロムナード8, 第8章, 東京堂出版, 東京, 229-262.
- 3) 嘉納宗靖(1972) : 放射測定およびそれによる気象要素の推定, 気象研究ノート, (111), 211-245.
- 4) 嘉納宗靖(1983) : 赤外放射を利用した気象要素の遠隔測定, 気象の遠隔測定(II), 気象研究ノート, (148), 103-136.
- 5) The NIMBUS-7 usersguide (1978) : NASA GSFC, Maryland, 263p.
- 6) Rothman, L. S., R. R. Gamache, A. Barbe, A. Goldman, J. R. Gillis, L. R. Brown, R. A. Toth, J. M. Flaud and C. Camy-Peyret (1983) : AFGL atmospheric absorption line parameters compilation : 1982 edition. Appl. Opt., 22, 2247-2256.
- 7) Clough, S. A., F. X. Kneizys, L. S. Rothman and W. O. Gallery (1981) : Atmospheric spectral transmittance and radiance : FASCODE1B. SPIE, 277, 152-166.
- 8) Twomey, S. (1977) : Introduction to the Mathematics of Inversion in Remote Sensing and Indirect Measurement, Elsevier, Amsterdam, 243p.
- 9) Chahine, M. T. (1970) : Inverse problems in radiative transfer. J. Atmos. Sci., 27, 960-967.
- 10) Gille, J. C. and F. B. House (1971) : On the inversion of limb radiance measurements I, Temperature and thickness. J. Atmos. Sci., 28, 1427-1442.
- 11) 例えばGordley, L. L. and M. Russel (1981) : Rapid inversion of limb radiance data using an emissivity growth approximation. Appl. Opt., 20, 807-813.
- 12) Smith, W. L., H. M. Woolf, C. M. Hayden, D. Q. Wark and M. McMillin (1979) : The TIROS-N operational vertical sounder. Bull. Am. Meteor. Soc., 60, 1177-1187.
- 13) Smith, W. L., F. W. Nagel, C. M. Hayden and H. M. Woolf (1981) : Vertical mass and moisture from TIROS-N. Bull. Am. Meteor. Soc., 62, 388-393.
- 14) McPeters, R. D., D. F. Heath and P. K. Bhartia (1984) : Average ozone profiles for 1979 from the NIMBUS-7 SBUV instrument. J. Geophys. Res., 89, 5199-5214.
- 15) Gille, J. C. and J. M. Russell (1984) : The LIMS : Experiment description, performance, and results. J. Geophys. Res., 89, 5125-5140.
- 16) Jones, R. L. and A. Pyle(1984) : Observations of CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O by the NIMBUS 7 SAMS. J. Geophys. Res., 89, 5263-5279.

- 17) Kent, G. S. and M. P. McCormick (1984) : SAGE and SAMII measurements of global stratospheric aerosol optical depth and mass loading. *J. Geophys. Res.*, **89**, 5303-5314.
- 18) 松崎章好 (1985) : 人工衛星“大空”による大気組成の観測, 国立公害研究所地球規模大気環境問題シンポジウム報告書, 115-119.

国立公害研究所特別研究成果報告

- 第 1 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 — 霞ヶ浦を対象域として — 昭和 51 年度. (1977)  
第 2 号 陸上植物による大気汚染環境の評価と改善に関する基礎的研究 — 昭和 51/52 年度 研究報告. (1978)

(改 称)

国立公害研究所研究報告

- ※ 第 3 号 A comparative study of adults and immature stages of nine Japanese species of the genus *Chironomus* (Diptera, Chironomidae). (1978)  
(日本産ユスリカ科 *Chironomus* 属 9 種の成虫, サナギ, 幼虫の形態の比較)
- 第 4 号 スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究 — 昭和 52 年度 中間報告. (1978)
- 第 5 号 芳香族炭化水素-窒素酸化物系の光酸化反応機構と光酸化二次生成物の培養細胞に及ぼす影響に関する研究 — 昭和 51, 52 年度 研究報告. (1978)
- 第 6 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(II) — 霞ヶ浦を中心として. — 昭和 53 年度. (1979)
- ※ 第 7 号 A morphological study of adults and immature stages of 20 Japanese species of the family Chironomidae (Diptera). (1979)  
(日本産ユスリカ科 20 種の成虫, サナギ, 幼虫の形態学的研究)
- ※ 第 8 号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究 — 昭和 52, 53 年度 研究報告. (1979)
- 第 9 号 スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究 — 昭和 53 年度 中間報告. (1979)
- 第 10 号 陸上植物による大気汚染環境の評価と改善に関する基礎的研究 — 昭和 51~53 年度 特別研究報告. (1979)
- ※ 第 11 号 Studies on the effects of air pollutants on plants and mechanisms of phytotoxicity. (1980)  
(大気汚染物質の植物影響およびその植物毒性の機構に関する研究)
- 第 12 号 Multielement analysis studies by flame and inductively coupled plasma spectroscopy utilizing computer-controlled instrumentation. (1980)  
(コンピュータ制御装置を利用したフレイムおよび誘導結合プラズマ分光法による多元素同時分析)
- 第 13 号 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1980)  
Part 1. The distribution of chironomid species in a tributary in relation to the degree of pollution with sewage water.  
Part 2. Description of 20 species of Chironominae recovered from a tributary.  
(多摩川に発生するユスリカの研究  
— 第 1 報 その一支流に見出されたユスリカ各種の分布と下水による汚染度との関係 —  
— 第 2 報 その一支流に見出された Chironominae 亜科の 20 種について —)
- 第 14 号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壌生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究 — 昭和 53, 54 年度 特別研究報告. (1980)
- ※ 第 15 号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究 — 昭和 54 年度 特別研究報告. (1980)
- 第 16 号 計測車レーザーレーダーによる大気汚染遠隔計測. (1980)



- ※ 第 17 号 流体の運動および輸送過程に及ぼす浮力効果 — 臨海地域の気象特性と大気拡散現象の研究 — 昭和 53, 54 年度 特別研究報告. (1980)
- 第 18 号 Preparation, analysis and certification of PEPPERBUSH standard reference material. (1980)  
(環境標準試料「リュウブ」の調製, 分析および保証値)
- ※ 第 19 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (III) — 霞ヶ浦 (西浦) の湖流 — 昭和 53, 54 年度. (1981)
- 第 20 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (IV) — 霞ヶ浦流域の地形, 気象水文特性およびその湖水環境に及ぼす影響 — 昭和 53, 54 年度. (1981)
- 第 21 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (V) — 霞ヶ浦流入河川の流出負荷量変化とその評価 — 昭和 53, 54 年度. (1981)
- 第 22 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (VI) — 霞ヶ浦の生態系の構造と生物現存量 — 昭和 53, 54 年度. (1981)
- 第 23 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (VII) — 湖沼の富栄養化状態指標に関する基礎的研究 — 昭和 53, 54 年度. (1981)
- 第 24 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (VIII) — 富栄養化が湖利用に及ぼす影響の定量化に関する研究 — 昭和 53, 54 年度. (1981)
- 第 25 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (IX) — *Microcystis* (藍藻類) の増殖特性 — 昭和 53, 54 年度. (1981)
- 第 26 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (X) — 藻類培養試験法による AGP の測定 — 昭和 53, 54 年度. (1981)
- 第 27 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (XI) — 研究総括 — 昭和 53, 54 年度. (1981)
- 第 28 号 複合大気汚染の植物影響に関する研究 — 昭和 54, 55 年度 特別研究報告. (1981)
- 第 29 号 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1981)  
Part 3. Species of the subfamily Orthoclaadiinae recorded at the summer survey and their distribution in relation to the pollution with sewage waters.  
Part 4. Chironomidae recorded at a winter survey.  
(多摩川に発生するユスリカ類の研究  
— 第 3 報 夏期の調査で見出されたエリユスリカ亜科 Orthoclaadiinae 各種の記載と, その分布の下水汚染度との関係について —  
— 第 4 報 南浅川の冬期の調査で見出された各種の分布と記載 —)
- ※ 第 30 号 海域における富栄養化と赤潮の発生機構に関する基礎的研究 — 昭和 54, 55 年度 特別研究報告. (1982)
- 第 31 号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究 — 昭和 55 年度 特別研究報告. (1981)
- 第 32 号 スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究 — 環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究 (フィールド研究 1) — 昭和 54 年度 特別研究中間報告. (1982)
- 第 33 号 臨海地域の気象特性と大気拡散現象の研究 — 大気運動と大気拡散過程のシミュレーション — 昭和 55 年度 特別研究報告. (1982)
- ※ 第 34 号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究 — 昭和 55 年度 特別研究報告. (1982)
- 第 35 号 環境面よりみた地域交通体系の評価に関する総合解析研究. (1982)
- ※ 第 36 号 環境試料による汚染の長期モニタリング手法に関する研究 — 昭和 55, 56 年度 特別研究報告. (1982)
- 第 37 号 環境施策のシステム分析支援技術の開発に関する研究. (1982)

- 第 38 号 Preparation, analysis and certification of POND SEDIMENT certified reference material. (1982)  
(環境標準試料「池底質」の調製、分析及び保証値)
- ※ 第 39 号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究 — 昭和 56 年度 特別研究報告. (1982)
- 第 40 号 大気汚染物質の単一及び複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究 — 昭和 56 年度 特別研究報告. (1983)
- ※ 第 41 号 土壤環境の計測と評価に関する統計学的研究. (1983)
- ※ 第 42 号 底泥の物性及び流送特性に関する実験的研究. (1983)
- ※ 第 43 号 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1983)  
Part 5. An observation on the distribution of Chironominae along the main stream in June with description of 15 new species.  
Part 6. Description of species of the subfamily Orthocladiinae recovered from the main stream in the June survey.  
Part 7. Additional species collected in winter from the main stream.  
(多摩川に発生するユスリカ類の研究  
— 第 5 報 本流に発生するユスリカ類の分布に関する 6 月の調査成績とユスリカ亜科に属する 15 新種等の記録 —  
— 第 6 報 多摩本流より 6 月に採集されたユスリカ亜科の各種について —  
— 第 7 報 多摩本流より 3 月に採集されたユスリカ科の各種について —)
- 第 44 号 スモッグチャンパーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究 — 環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究 (フィールド研究 2) — 昭和 54 年度 特別研究中間報告. (1983)
- 第 45 号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壤生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究 — 昭和 53/55 年度 特別研究総合報告. (1983)
- 第 46 号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壤生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究 — 昭和 54/55 年度 特別研究報告 第 1 分冊. (1983)
- 第 47 号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壤生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究 — 昭和 54/55 年度 特別研究報告 第 2 分冊. (1983)
- ※ 第 48 号 水質観測点の適正配置に関するシステム解析. (1983)
- 第 49 号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究 — 昭和 57 年度 特別研究報告. (1984)
- ※ 第 50 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (I) — 霞ヶ浦の流入負荷量の算定と評価 — 昭和 55~57 年度 特別研究報告. (1984)
- ※ 第 51 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (II) — 霞ヶ浦の物質循環とそれを支配する因子 — 昭和 55~57 年度 特別研究報告. (1984)
- ※ 第 52 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (III) — 霞ヶ浦高浜入における隔離水界を利用した富栄養化防止手法の研究 — 昭和 55~57 年度 特別研究報告. (1984)
- 第 53 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (IV) — 霞ヶ浦の魚類及び甲かく類現存量の季節変化と富栄養化 — 昭和 55~57 年度 特別研究報告. (1984)
- 第 54 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (V) — 霞ヶ浦の富栄養化現象のモデル化 — 昭和 55~57 年度 特別研究報告. (1984)
- 第 55 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (VI) — 富栄養化防止対策 — 昭和 55~57 年度 特別研究報告. (1984)
- 第 56 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (VII) — 湯ノ湖における富栄養化とその防止対策 — 昭和 55~57 年度 特別研究報告. (1984)

- ※ 第 57 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (VIII) — 総括報告 — 昭和 55~57 年度 特別研究報告. (1984)
- 第 58 号 環境試料による汚染の長期的モニタリング手法に関する研究 — 昭和 55~57 年度 特別研究総合報告. (1984)
- 第 59 号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究 — 光化学スモッグチャンバーによるオゾン生成機構の研究 — 大気中における有機化合物の光酸化反応機構の研究 — 昭和 55~57 年度 特別研究報告 (第 1 分冊). (1984)
- 第 60 号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究 — 光化学エアロゾル生成機構の研究 — 昭和 55~57 年度 特別研究報告 (第 2 分冊). (1984)
- 第 61 号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究 — 環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究 (フィールド研究 1) — 昭和 55~57 年度 特別研究報告 (第 3 分冊). (1984)
- 第 62 号 有害汚染物質による水界生態系のかく乱と回復過程に関する研究 — 昭和 56~58 年度 特別研究中間報告. (1984)
- ※ 第 63 号 海域における富栄養化と赤潮の発生機構に関する基礎的研究 — 昭和 56 年度 特別研究報告. (1984)
- ※ 第 64 号 複合大気汚染の植物影響に関する研究 — 昭和 54~56 年度 特別研究総合報告. (1984)
- 第 65 号 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants — Part 1. (1984)  
(複合大気汚染の植物に及ぼす影響 — 第 1 分冊)
- ※ 第 66 号 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants — Part 2. (1984)  
(複合大気汚染の植物に及ぼす影響 — 第 2 分冊)
- 第 67 号 環境中の有害物質による人の慢性影響に関する基礎的研究 — 昭和 54~56 年度 特別研究総合報告. (1984)
- ※ 第 68 号 汚泥の土壌還元とその環境影響に関する研究 — 昭和 56~57 年度 特別研究総合報告. (1984)
- ※ 第 69 号 中禅寺湖の富栄養化現象に関する基礎的研究. (1984)
- 第 70 号 Studies on chironomid midges in lakes of the Nikko National Park (1984)  
Part I. Ecological studies on chironomids in lakes of the Nikko National Park.  
Part II. Taxonomical and morphological studies on the chironomid species collected from lakes in the Nikko National Park.  
(日光国立公園の湖沼のユスリカに関する研究)  
— 第 1 部 日光国立公園の湖のユスリカの生態学的研究 —  
— 第 2 部 日光国立公園の湖沼に生息するユスリカ類の分類学的, 形態学的研究 —
- ※ 第 71 号 リモートセンシングによる残雪及び雪田植生の分布解析. (1984)
- 第 72 号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究-環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究 (フィールド研究 2) — 昭和 55~57 年度 特別研究報告 (第 4 分冊). (1985)
- ※ 第 73 号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究 — 昭和 55~57 年度 特別研究総合報告. (1985)
- ※ 第 74 号 都市域及びその周辺の自然環境に係る環境指標の開発に関する研究. 環境指標 — その考え方と作成方法 — 昭和 59 年度 特別研究報告. (1984)
- 第 75 号 Limnological and environmental studies of elements in the sediment of Lake Biwa. (1985)  
(琵琶湖底泥中の元素に関する陸水学及び環境化学的研究)

- 第 76 号 Study on the behavior of monoterpenes in the atmosphere. (1985)  
(大気中モノテルペンの挙動に関する研究)
- 第 77 号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究 — 昭和 58 年度 特別研究報告. (1985)
- 第 78 号 生活環境保全に果たす生活者の役割の解明. (1985)
- 第 79 号 Studies on the method for long term environmental monitoring — Research report in 1980-1982. (1985)  
(環境汚染による汚染の長期的モニタリング手法に関する研究)
- 第 80 号 海域における赤潮発生モデル化に関する研究 — 昭和 57/58 年度 特別研究報告. (1985)
- 第 81 号 環境影響評価制度の政策効果に関する研究 — 地方公共団体の制度運用を中心として. (1985)
- 第 82 号 植物の大気環境浄化機能に関する研究 — 昭和 57~58 年度 特別研究報告. (1985)
- 第 83 号 Studies on chironomid midges of some lakes in Japan. (1985)  
(日本の湖沼のユスリカの研究)
- 第 84 号 重金属環境汚染による健康影響評価手法の開発に関する研究 — 昭和 57~59 年度 特別研究総合報告. (1985)
- 第 85 号 Studies on the rate constants of free radical reactions and related spectroscopic and thermochemical parameters. (1985)  
(フリーラジカルの反応速度と分光学的及び熱力学的パラメーターに関する研究)
- 第 86 号 GC/MS スペクトルの検索システムに関する研究. (1986)
- 第 87 号 光化学二次汚染物質の分析とその細胞毒性に関する研究 — 昭和 53~58 年度総合報告. (1986)
- 第 88 号 都市域及びその周辺の自然環境等に係る環境指標の開発に関する研究 II. 環境指標 — 応用例とシステム. (1986)
- 第 89 号 Measuring the water quality of Lake Kasumigaura by LANDSAT remote sensing. (1986)  
(LANDSAT リモートセンシングによる霞ヶ浦の水質計測)
- 第 90 号 ナショナルトラスト運動にみる自然保護にむけての住民意識と行動 — 知床国立公園内 100 平方メートル運動と天神崎市民地主運動への参加者の分析を中心として. (1986)
- 第 91 号 Economic analysis of man's utilization of environmental resources in aquatic environments and national park regions. (1986)  
(人間による環境資源利用の経済分析 — 水環境と国立公園地域を対象として)
- 第 92 号 アオコの増殖及び分解に関する研究. (1986)
- 第 93 号 汚泥の土壌還元とその環境影響に関する研究 (I) — 昭和 58~59 年度 特別研究総合報告 第 1 分冊. (1986)
- 第 94 号 汚泥の土壌還元とその環境影響に関する研究 (II) — 昭和 58~59 年度 特別研究総合報告 第 2 分冊. (1986)
- ※ 第 95 号 自然浄化機能による水質改善に関する総合研究 (I) — 汚濁負荷の発生と流出・流達 — 昭和 58~59 年度 特別研究報告. (1986)
- ※ 第 96 号 自然浄化機能による水質改善に関する総合研究 (II) — 水草帯・河口域・池沼の生態系構造と機能 — 昭和 58~59 年度 特別研究報告. (1986)
- 第 97 号 自然浄化機能による水質改善に関する総合研究 (III) — 水路及び土壌による水質の浄化 — 昭和 58~59 年度 特別研究報告. (1986)
- 第 98 号 自然浄化機能による水質改善に関する総合研究 (IV) — 自然浄化機能を活用した処理技術の開発と応用 — 昭和 58~59 年度 特別研究報告. (1986)

- 第99号 有害汚染物質による水界生態系のかく乱と回復過程に関する研究 — 昭和56～59年度特別研究総合報告。(1986)
- 第100号 バックグラウンド地域における環境汚染物質の長期モニタリング手法の研究 — 特定汚染選択的検出法及び高感度分析技術の開発 — 昭和58～60年度 特別研究報告。(1986)
- 第101号 複合ガス状大気汚染物質の生体影響に関する実験的研究 昭和57～60年度 物別研究報告。(1986)
- 第102号 地球規模大気質変動に関する予備的研究。(1986)

※ 残部なし

### Report of Special Research Project the National Institute for Environmental Studies

- No. 1\* Man activity and aquatic environment – with special references to Lake Kasumigaura – Progress report in 1976. (1977)
- No. 2\* Studies on evaluation and amelioration of air pollution by plants – Progress report in 1976-1977. (1978)

[ Starting with Report No. 3, the new title for NIES Reports was changed to: ]

### Research Report from the National Institute for Environmental Studies

- ※ No. 3 A comparative study of adults and immature stages of nine Japanese species of the genus *Chironomus* (Diptera, Chironomidae). (1978)
- No. 4\* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system – Progress report in 1977. (1978)
- No. 5\* Studies on the photooxidation products of the alkylbenzene-nitrogen oxides system, and on their effects on Cultured Cells – Research report in 1976-1977. (1978)
- No. 6\* Man activity and aquatic environment – with special references to Lake Kasumigaura – Progress report in 1977-1978. (1979)
- ※ No. 7 A morphological study of adults and immature stages of 20 Japanese species of the family Chironomidae (Diptera). (1979)
- ※ No. 8\* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants – Research report in 1977-1978. (1979)
- No. 9\* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system – Progress report in 1978. (1979)
- No.10\* Studies on evaluation and amelioration of air pollution by plants – Progress report in 1976-1978. (1979)
- ※ No.11 Studies on the effects of air pollutants on plants and mechanisms of phytotoxicity. (1980)
- No.12 Multielement analysis studies by flame and inductively coupled plasma spectroscopy utilizing computer-controlled instrumentation. (1980)
- No.13 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1980)
  - Part 1. The distribution of chironomid species in a tributary in relation to the degree of pollution with sewage water.
  - Part 2. Description of 20 species of Chironominae recovered from a tributary.
- No.14\* Studies on the effects of organic wastes on the soil ecosystem – Progress report in 1978-1979. (1980)
- ※ No.15\* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants – Research report in 1977-1978. (1980)
- No.16\* Remote measurement of air pollution by a mobile laser radar. (1980)
- ※ No.17\* Influence of buoyancy on fluid motions and transport processes – Meteorological characteristics and atmospheric diffusion phenomena in the coastal region – Progress report in 1978-1979. (1980)
- No.18 Preparation, analysis and certification of PEPPERBUSH standard reference material. (1980)
- ※ No.19\* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Lake current of Kasumigaura (Nishiura) – 1978-1979. (1981)

- No.20\* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Geomorphological and hydrometeorological characteristics of Kasumigaura watershed as related to the lake environment – 1978-1979. (1981)
- No.21\* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Variation of pollutant load by influent rivers to Lake Kasumigaura – 1978-1979. (1981)
- No.22\* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Structure of ecosystem and standing crops in Lake Kasumigaura – 1978-1979. (1981)
- No.23\* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Applicability of trophic state indices for lakes – 1978-1979. (1981)
- No.24\* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Quantitative analysis of eutrophication effects on main utilization of lake water resources – 1978-1979. (1981)
- No.25\* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Growth characteristics of Blue-Green Algae, *Microcystis* – 1978-1979. (1981)
- No.26\* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Determination of argal growth potential by algal assay procedure – 1978-1979. (1981)
- No.27\* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Summary of researches – 1978-1979. (1981)
- No.28\* Studies on effects of air pollutant mixtures on plants – Progress report in 1979-1980. (1981)
- No.29 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1981)  
 Part 3. Species on the subfamily Orthoclaadiinae recorded at the summer survey and their distribution in relation to the pollution with sewage waters.  
 Part 4. Chironomidae recorded at a winter survey.
- No.30\* Eutrophication and red tides in the coastal marine environment – Progress report in 1979-1980. (1982)
- No.31\* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants – Research report in 1980. (1981)
- No.32\* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system – Progress report in 1979 – Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere. (Part 1). (1982)
- No.33\* Meteorological characteristics and atmospheric diffusion phenomena in the coastal region – Simulation of atmospheric motions and diffusion processes – Progress report in 1980. (1982)
- ※ No.34\* The development and evaluation of remote measurement methods for environmental pollution – Research report in 1980. (1982)
- No.35\* Comprehensive evaluation of environmental impacts of road and traffic. (1982)
- ※ No.36\* Studies on the method for long term environmental monitoring – Progress report in 1980-1981. (1982)
- No.37\* Study on supporting technology for systems analysis of environmental policy – The evaluation laboratory of Man-Environment Systems. (1982)
- No.38 Preparation, analysis and certification of POND SEDIMENT certified reference material. (1982)
- ※ No.39\* The development and evaluation of remote measurement methods for environmental pollution – Research report in 1981. (1983)

- No.40\* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants – Research report in 1981. (1983)
- ※ No.41\* Statistical studies on methods of measurement and evaluation of chemical condition of soil – with special reference to heavy metals –. (1983)
- ※ No.42\* Experimental studies on the physical properties of mud and the characteristics of mud transportation. (1983)
- ※ No.43 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1983)  
 Part 5. An observation on the distribution of Chironominae along the main stream in June, with description of 15 new species.  
 Part 6. Description of species of the subfamily Orthocladiinae recovered from the main stream in the June survey.  
 Part 7. Additional species collected in winter from the main stream.
- No.44\* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system – Progress report in 1979 – Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere (Part 2). (1983)
- No.45\* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem – Outlines of special research project – 1978-1980. (1983)
- No.46\* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem – Research report in 1979-1980, Part 1. (1983)
- No.47\* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem – Research report in 1979-1980, Part 2. (1983)
- ※ No.48\* Study on optimal allocation of water quality monitoring points. (1983)
- No.49\* The development and evaluation of remote measurement method for environmental pollution – Research report in 1982. (1984)
- ※ No.50\* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Estimation of input loading in Lake Kasumigaura – 1980-1982. (1984)
- ※ No.51\* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – The function of the ecosystem and significance of sediment in nutrient cycle in Lake Kasumigaura – 1980-1982. (1984)
- ※ No.52\* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Enclosure experiments for restoration of highly eutrophic shallow Lake Kasumigaura – 1980-1982. (1984)
- No.53\* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Seasonal changes of the biomass of fishes and crustacia in Lake Kasumigaura – 1980-1982. (1984)
- No.54\* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Modeling the eutrophication of Lake Kasumigaura – 1980-1982. (1984)
- No.55\* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Measures for eutrophication control – 1980-1982. (1984)
- No.56\* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Eutrophication in Lake Yunoko – 1980-1982. (1984)
- ※ No.57\* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Summary of researches – 1980-1982. (1984)
- No.58\* Studies on the method for long term environmental monitoring – Outlines of special research project in 1980-1982. (1984)



- No.59\* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides-sulfur oxides system – Photochemical ozone formation studied by the evacuable smog chamber – Atmospheric photooxidation mechanisms of selected organic compounds – Research report in 1980-1982. (1984)
- No.60\* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides-sulfur oxides system – Formation mechanisms of photochemical aerosol – Research report in 1980-1982. (1984)
- No.61\* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides-sulfur oxides system – Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere. – Research report in 1980-1982. (1984)
- No.62\* Effects of toxic substances on aquatic ecosystems – Progress report in 1980-1983. (1984)
- ※ No.63\* Eutrophication and red tides in the coastal marine environment – Progress report in 1981. (1984)
- ※ No.64\* Studies on effects of air pollutant mixtures on plants – Final report in 1979-1981. (1984)
- No.65 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants – Part 1. (1984)
- ※ No.66 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants – Part 2. (1984)
- No.67\* Studies on unfavourable effects on human body regarding to several toxic materials in the environment, using epidemiological and analytical techniques – *Project research report* in 1979-1981. (1984)
- ※ No.68\* Studies on the environmental effects of the application of sewage sludge to soil – Research report in 1981-1983. (1984)
- ※ No.69\* Fundamental studies on the eutrophication of Lake Chuzenji – Basic research report. (1984)
- No.70 Studies on chironomid midges in lakes of the Nikko National Park – Part I. Ecological studies on chironomids in lakes of the Nikko National Park. – Part II. Taxonomical and morphological studies on the chironomid species collected from lakes in the Nikko National Park. (1984)
- ※ No.71\* Analysis on distributions of remnant snowpack and snow patch vegetation by remote sensing. (1984)
- No.72\* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen-oxides sulfur oxides-system – Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere – Research report in 1980-1982. (1985)
- ※ No.73\* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides-sulfur oxides-system – Final report in 1980-1982. (1985)
- ※ No.74\* A comprehensive study on the development of indices system for urban and suburban environmental quality. Environmental indices-basic notion formation – Research report in 1984. (1984)
- No.75 Limnological and environmental studies of elements in the sediment of Lake Biwa. (1985)
- No.76 Study on the behavior of monoterpenes in the atmosphere. (1985)
- No.77\* The development and evaluation of remote measurement methods for environmental pollution. (1985)
- No.78\* Study on citizens' role in conserving the living environment. (1985)
- No.79 Studies on the method for long term environmental monitoring – Research report 1980-1982. (1985)
- No.80\* Modeling of red tide blooms in the coastal sea – Research report 1982-1983. (1985)

- No.81\* A study on effects of implementing environmental impact assessment procedure — With particular reference to implementation by local governments. (1985)
- No.82\* Studies on the role of vegetation as a sink of air pollutants — Research report in 1982-1983. (1985)
- No.83 Studies on chironomid midges of some lakes in Japan. (1985)
- No.84\* A comprehensive study on the development of assessment techniques for health effects due to environmental heavy metal exposure — Final report in 1982-1984. (1985)
- No.85 Studies on the rate constants of free radical reactions and related spectroscopic and thermochemical parameters. (1985)
- No.86\* A novel retrieval system for identifications of unknown mass spectra. (1986)
- No.87\* Analysis of the photochemical secondary pollutants and their toxicity on cultured cells — Research report in 1978-1983. (1986)
- No.88\* A comprehensive study on the development of indices system for urban and suburban environmental quality II — Environmental indices — Applications and systems. (1986)
- No.89\* Measuring the water quality of Lake Kasumigaura by LANDSAT remote sensing. (1986)
- No.90\* National trust movement in Japanese nature conservation — Trustworthy or illusion? (1986)
- No.91 Economic analysis of man's utilization of environmental resources in aquatic environments and national park regions. (1986)
- No.92\* Studies on the growth and decomposition of water-bloom of *Microcystis*. (1986)
- No.93\* Studies on the environmental effects of the application of sewage sludge to soil ( I ) — Research report in 1983-1984, Part 1 (Research Papers 1). (1986)
- No.94\* Studies on the environmental effects of the application of sewage sludge to soil ( II ) — Research report in 1983-1984, Part 2 (Research Papers 2). (1986)
- ※ No.95\* Comprehensive studies on effective use of natural ecosystems for water quality management ( I ) — Drainage and flowing down of pollutant load — Research report in 1983-1984. (1986)
- ※ No.96\* Comprehensive studies on effective use of natural ecosystems for water quality management ( II ) — Structure and function of the ecosystems of littoral zone — Research report in 1983-1984. (1986)
- No.97\* Comprehensive studies on effective use of natural ecosystems for water quality management ( III ) — Self-purification in stream and soil — Research report in 1983-1984. (1986)
- No.98\* Comprehensive studies on effective use of natural ecosystems for water quality management ( IV ) — Development and application of wastewater treatment technologies utilizing self-purification ability — Research report in 1983-1984. (1986)
- No.99\* Effects of toxic substances on aquatic ecosystems — Final report in 1981-1984. (1986)
- No.100\* Studies on the method for long-term monitoring of environmental pollutants in the background regions — Development of highly sensitive and selective analytical methods for measurement of pollutants in the background regions — Progress report in 1983-1985. (1986)
- No.101\* Experimental Studies on the Effects of Gaseous Air Pollutants in Combination on Animals Research Report in 1982-1985. (1986)
- No.102\* A Review on Studies of the Global Scale Air Quality Perturbation. (1986)

\* in Japanese  
※ out of stock

[昭和61年6月30日編集委員会受領]

RESEARCH REPORT FROM  
THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES, JAPAN

No. 102

国立公害研究所研究報告 第102号  
(R-102-'86)

---

昭和61年11月18日

発行 環境庁 国立公害研究所

〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2

---

印刷 フクダ工芸株式会社

東京都中央区新川1丁目3番2号

Published by the National Institute for Environmental Studies  
Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan  
November 1986