

対流圏イオン*

—新しい大気科学の視点—

川本洋人** 小川俊雄***

1. 序

対流圏大気中には、宇宙線と地中からの放射性物質による電離から生成される正負のイオンが存在する。最近、これらのイオンの化学組成が、主として四重極イオン質量分析計を用いた研究により、解明されつつある。最初の対流圏イオンの観測は、西ドイツの Max Planck 研究所の Heitmann・Arnold (1983) によって行われた。彼等は飛行機に搭載した質量分析計を用いて、高度領域 8-12 km で負イオンの観測を行った。その後、同研究所の飛行機による観測結果がいくつか報告された後、米国の Georgia 工科大学の Perkins・Eisele (1984) によって、地上における最初の正負イオンの質量分析が行われた。観測点は、海拔約 0 km の Sapelo 島と海拔約 4.3 km の Evans 山山頂の 2 点であり、自然の正イオンは両地点で観測されたが、負イオンは Evans 山山頂でのみ観測された。Georgia 大学では、最近、米国の別の 2 地点でも正負イオンの質量分析観測を行った (Eisele・McDaniel, 1986)。また人工電離源を用いた、最近の大気イオンの移動度測定において、大気イオンに対する微量気体成分の影響の研究が行われた (Nagato・Ogawa, 1987)。

また、これらの大気イオンの実験的研究と並行して、電離から複雑なイオン化学反応を経て最終イオンに至るまでの、化学過程の理論モデルも研究されている (Kawamoto・Ogawa, 1986)。

一方、直接イオンを対象としたこれらの研究の他に、大気中のイオンの役割や影響についても種々の研究が進められている。例えば、大気イオンと微量成分気体との関係の研究 (Knop・Arnold, 1985; Arnold 他, 1986 等)、大気中でのイオンからエアロゾル生成過程につい

ての研究 (例えば、雲核粒子の生成へのイオンの影響、Singh 他, 1985, 等) 及び、イオンの生体影響 (Krueger・Reed, 1976 等) 等が挙げられる。これらの研究は、気候変動や人工降雨の研究 (例えば、雲粒子の発生機構に及ぼす大気イオンの影響等) 及び環境科学の研究 (例えば、人間活動から生ずる大気中の微量気体成分を大気イオン測定から推定する等) の進歩に貢献すると考えられる。

更に、対流圏イオンに関する研究の発展として、大気イオンと酸性雨との関連 (川本・小川, 1984) や、地震前の動物の異常行動を地中から発生するイオンの影響とする仮説 (Tributsch, 1978 a; 1978 b) 等が、考えられている。このように、対流圏イオンの研究は、気候変動、大気汚染、及び地震予知の研究にも密接に関連する可能性が考えられるため、ますます重要となってきた。

以下に、対流圏イオンの化学組成の実験的及び理論的研究の現状を紹介し、大気イオンの種々の影響、及び関連すると思われる現象等について述べる。

2. 対流圏正イオン

2.1. 質量分析の成果

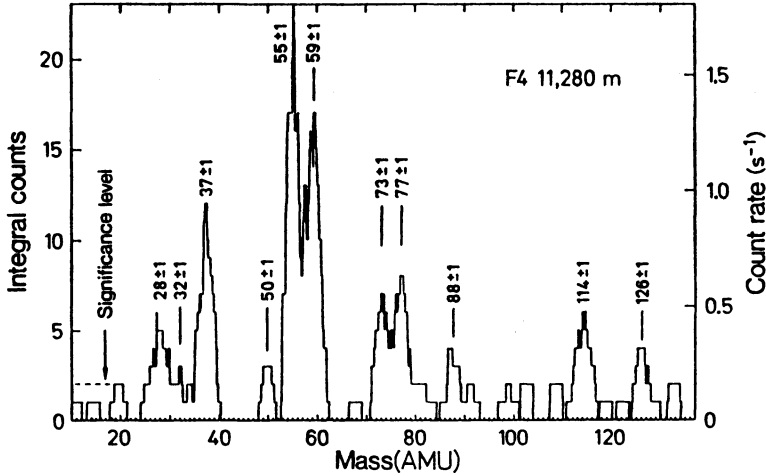
正イオンの四重極による質量分析は、現在、地上を含む対流圏中の全ての高度で可能となり、得られたデータ数も増加しつつある。観測は、西ドイツの Max Planck 研究所と米国の Georgia 大学で行われている。

最初の対流圏正イオンの質量分析は、飛行機搭載の分析計によって Arnold 他 (1984) が行った。その後、質量分析計が改良され、より高い分解能をもった分析計が、やはり飛行機に搭載されて、観測が行われた (Hauck・Arnold, 1984)。高度約 11 km において得られた、正イオン質量スペクトルの 1 例を、第 1 図に示す。また、そのスペクトルの各質量ピークに対して同定 (identification) されたイオンの化学組成を、第 1 表に示す。これらのイオンには、質量計に採取されてから電

* Tropospheric ions—A new viewpoint in atmospheric science—

** Hiroto Kawamoto, 京大文学部。

*** Toshio Ogawa, 高知大文学部。



第1図 高度11280 mの大気中で、飛行機観測によって得られた、正イオンの質量スペクトル。このスペクトルは、640秒間の積分で得られたもので、図中左下に有意な信号強度の限界値が、破線で示されている (Hauck・Arnold, 1984 による)。

第1表 高度11280 mの大気中で、高分解能の質量分析によって得られた正イオンの質量と、同定された化学組成 (Hauck・Arnold, 1984 による)。

Mass (AMU)	Ion
28±1	HCO ⁺
	H ⁺ HCN
32±1	H ⁺ CH ₃ OH
37±1	H ⁺ (H ₂ O) ₂
50±1	H ⁺ CH ₃ OH·H ₂ O
55±1	H ⁺ (H ₂ O) ₃
59±1	H ⁺ (CH ₃) ₂ CO
64±1	H ⁺ CH ₃ COH·H ₂ O
	H ⁺ C ₂ H ₅ OH·H ₂ O
	H ⁺ CH ₃ OCH ₃ ·H ₂ O
	H ⁺ HCOOH·H ₂ O
73±1	H ⁺ (H ₂ O) ₄
77±1	H ⁺ (CH ₃) ₂ CO·H ₂ O
88±1	H ⁺ CH ₃ OH(H ₂ O) ₂
114±1	H ⁺ (CH ₃) ₂ CO(H ₂ O) ₃
126±1	H ⁺ (H ₂ O) ₅

場によって四重極に導かれるまでの間に、数多くの強力な衝突 (energetic collisions) により、“cluster break up” が起きる。そのため、クラスターイオン中の中性化合物が、殆ど除かれる。したがって、観測されたイオンは、大気中に存在する自然のクラスターイオンの (かすかにクラスター化した) 核であると考えられる (Hauck・Arnold, 1984)。これらのイオンのほとんどが、H⁺ に水分子が付着しているイオン (37 AMU の H⁺ (H₂O)₂、55 AMU の H⁺ (H₂O)₃、73 AMU の H⁺ (H₂O)₄)、及び H⁺ に中性分子が付着しさらに水分

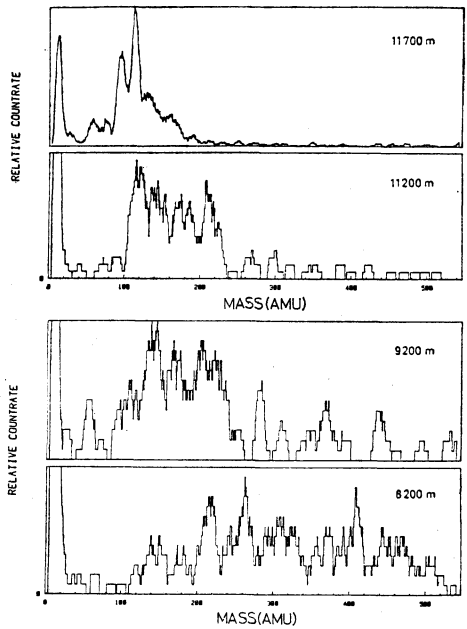
子が付着しているイオンである。主な中性分子としては、メタノール (CH₃OH; 32 AMU の H⁺ (CH₃OH)、50 AMU の H⁺ (CH₃OH) (H₂O)、88 AMU の H⁺ (CH₃OH) (H₂O)₂)、アセトン ((CH₃)₂CO; 59 AMU の H⁺ (CH₃)₂CO、77 AMU の H⁺ (CH₃)₂CO(H₂O))、114 AMU の H⁺ (CH₃)₂CO(H₂O)₃) 等が挙げられる。

西ドイツでは数多くの飛行機観測によって、対流圏中の正イオンの高度変化も得られている。第2図に、8200 m、9200 m、11200 m、及び11700 mでの正イオンの質量スペクトルを示す。これらのスペクトルの質量分解能は低いが、500 AMU 位までのスペクトルの高度変化が得られている。高度が低くなるにつれて、質量数の大きなイオン (約250 AMU 以上) が増していることがわかる。現在、このような重い正イオンの起源については、よくわかっていないが、次のような3つの可能性が考えられている (Arnold 他, 1984)。(1) 適当な条件のために大きく成長したクラスターイオン。(2) イオンが付着して帯電したエアロゾル。(3) イオンが凝集してできた大イオン (polyions)。さらにこのような重いイオンが、凝結核の前駆体 (pre-condensation nuclei) である可能性がある (Arnold 他, 1984)。

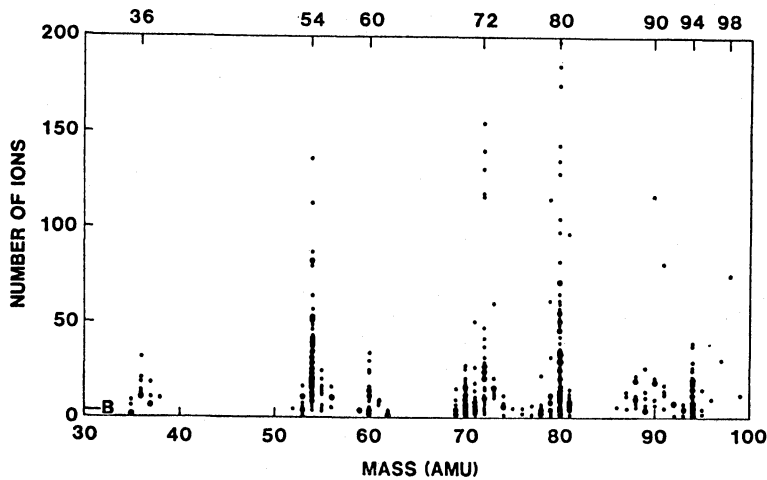
米国の Georgia 大学の Perkins・Eisele (1984) は、地表大気における自然の正イオンの質量分析を、最初に行った。制作された質量分析計は自動車に積載され、観

測は米国の2地点 (Georgia 州の Sapelo 島, 海拔約 0 km, 及び Colorado 州の Evans 山山頂, 海拔約 4.3 km) で行われた。最近, Georgia 大学のグループは, さらに他の米国の2地点 (Arizona 州の砂漠地帯の平原, 海拔 1310 m, New Hampshire 州の Washington 山山頂, 海拔 1900 m) でも観測を行った (Eisele・McDaniel, 1986)。第3図に, Arizona 州の砂漠地帯で得られた, 高分解能の 100 AMU までの正イオンの質量スペクトルを示す。これらのピークのうち, 同定されているのは, 36, 54, 72, 及び 90 AMU のイオンが, それぞれ $\text{NH}_4^+(\text{H}_2\text{O})_n$ の $n=1, 2, 3,$ 及び 4 とされているのみで, 他のイオン (60, 80, 及び 94 AMU, 98 AMU のイオンは 80 AMU のイオンに水分子が1個付着したものである) の同定は, 未だなされていない。第4図に, New Hampshire 州の Washington 山山頂 (A), 及び Arizona 州の砂漠地帯 (B) で得られた, 低分解能の 100-400 AMU の正イオンの質量スペクトルを示す。第2図に示した, 西ドイツにおける飛行機観測によるスペクトルと同様に, 約 300 AMU 付近に多くの正イオンが観測されている。このような傾向は, Colorado 州の Evans 山山頂でも観測されている (Perkins・Eisele, 1984)。西ドイツ, 米国で共にこのような重い正イオンが観測されていることは, 興味深い。

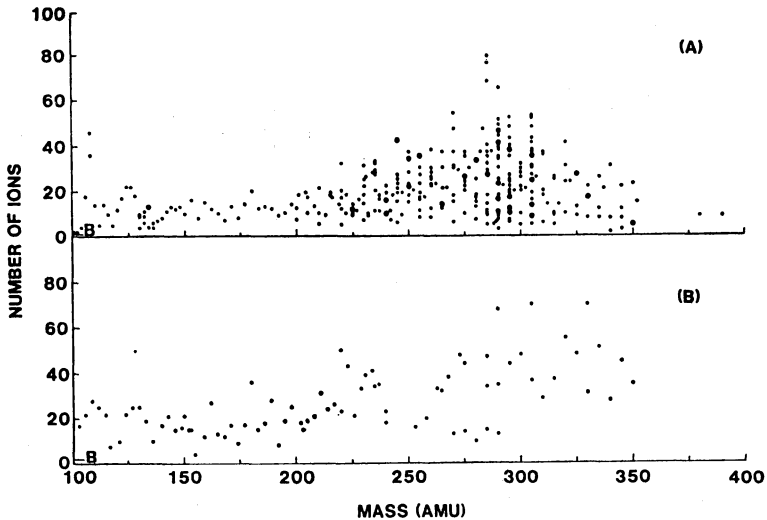
上述のように, 米国で観測された地表の 100 AMU までの正イオン (第3図参照) の同定は, 未だ完全にはなされていない。最近 Eisele (1986) は, 更に Sapelo



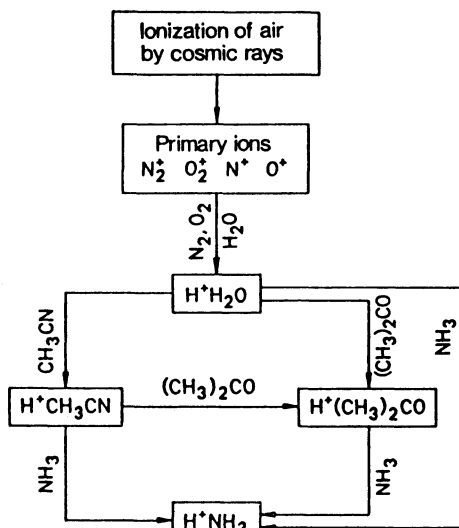
第2図 対流圏大気中で飛行機観測された, 低分解能の正イオン質量スペクトルの高度変化 (上から, 高度11700m, 11200m, 9200m, および 8200 m), 質量数 20 AMU 以下にみられる大きなピークは, そこにイオンがあるためではなく, 全てのイオンの信号強度から現れるものである。これは, 四重極質量分析計を低分解能で大きな入射エネルギーにより作動させたとき, 共通に見られる (Arnold 他, 1984 による)。



第3図 米国 Arizona 州の地表大気中で得られた, 質量数 100 AMU 以下の高分解能の正イオン質量スペクトル。図中左下の記号 B は, 背景雑音の平均値を示す (Eisele・McDaniel, 1986 による)。



第4図 質量数100~400 AMU で得られた、低分解能の正イオンスペクトル。図中上下の(A)および(B)は、各々 New Hampshire 州の Washington 山山頂および Arizona 州の砂漠地帯で観測されたものである。1回の観測時間は300秒である。(A),(B)両図の左下の記号Bは、背景雑音の平均値を示す(Eisele・McDaniel, 1986による)。



第5図 上部対流圏と下部成層圏において想定された、電離から主要な正イオン核に至る、単純化された化学反応系統図(Hauck・Arnold, 1984による)。

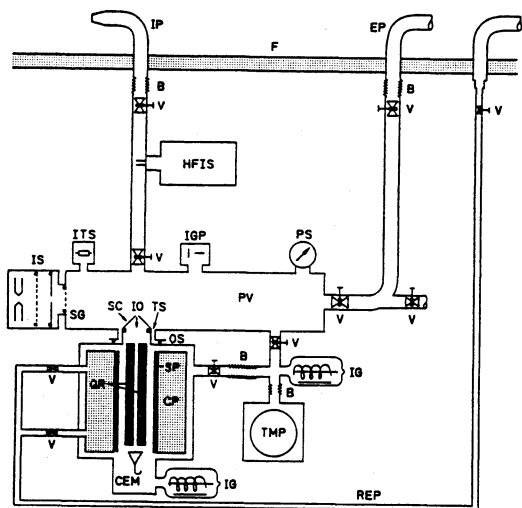
島で観測し、合わせて室内実験も行った結果を次のように報告している。質量数18 AMUの正イオンは、 NH_4^+ と思われる。そして、ある種の有機化合物(メチルピリ

ジン、 $\text{CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$ 、及び、ジメチルピリジン、 $(\text{CH}_3)_2\text{-C}_5\text{H}_3\text{N}$ が、各々原子質量数94、及び108 AMUの正イオンの起源物質であると考えられる。しかし、西ドイツ、米国の両観測グループが発見した、質量数の大きい(約250 AMU以上)正イオンについては、未だに、物質同定も生成機構の解明も行われていない。

上部対流圏では、大気中の正イオンは、最終的には大気中のアンモニア(NH_3)と反応して、 H^+NH_3 の形のイオンになるのではないかと考えられている(Hauck・Arnold, 1984)。第5図に、正イオンの大気中での、電離から最終イオンに至るまでの、観測結果から想定される単純化された化学過程を示す。この過程に参与する中性気体として窒素分子(N_2)、酸素分子(O_2)、水分子(H_2O)、アセトニトリル(CH_3CN)、アセトン($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$)、アンモニア(NH_3)等が考えられている。しかし、対流圏正イオンの化学組成の理論モデルは、未だ提出されていない。理論モデルの作成及びそれによって予想される対流圏正イオンの化学組成及び高度分布が、現在、早急に必要である。

2.2. 正イオンと中性微量成分

前節に述べたように、対流圏中の正イオンの化学組成は、 NH_4^+ を核とするイオンを除いて、未だ明かではない。しかし、大気中の正イオンの質量分析結果と、関係



第6図 飛行機搭載された Chemical Ionization Mass Spectrometry (CIMS) の装置。大気中のイオンは、取入れ管 (Intake Pipe, IP) から装置に入り、人工電離を行う場合は、High-Frequency glow-discharge Ion Source (HFIS) で電離され、弁 (Valve, V) を通って Probing Vessel (PV) に達し、Inlet Orifice (IO) を通って四重極 (Quadrupole Rod, QR) で質量分析され、Channel Electron Multiplier (CEM) で信号が検出される。装置の中核部は、真空ポンプ (Ion Getter Pump, IGP および Turbo Molecular Pump, TMP) によって真空に保たれ、特に、四重極部分には別の真空ポンプ (Cryo Pump, CP) を取り付けている。その他の諸記号は、測定の過程を正常に作動させるため、または真空度を測定するための機器の略号である (Arnold・Hauck, 1985 による)。

する化学反応の知識から、大気中に存在する中性微量成分の量を推定することができる (Hauck・Arnold, 1984)。この方法は Passive Chemical Ionization Mass Spectrometry (PACIMS) と呼ばれ、成層圏イオンの質量分析が開始されて以来、大気中のごく微量な成分 (例えば、硫酸蒸気, H_2SO_4 vapor, これは成層圏エアロゾルと関係する重要な物質である) の検出に成功してきた。PACIMS の原理については、川本・小川 (1984) による解説を参照されたい。PACIMS 法を適用して、対流圏正イオンの質量分析測定結果から、アセトン ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) やアンモニア (NH_3) 等の存在量が推定されている (Hauck・Arnold, 1984)。

1987年1月

最近、採取した空気を人工的に電離し、それから生ずるイオンの質量分析結果と化学反応の知識とにより、大気中の中性微量成分の量を推定することが、行われるようになった (例えば、Arnold・Hauck, 1985; Ziereis・Arnold, 1986 等)。この方法は、上述の PACIMS に対して ACIMS (Active Chemical Ionization Mass Spectrometry) と呼ばれている。飛行機に搭載された ACIMS 質量分析計の概要を、第6図に示す。図中の HFIS (High-Frequency glow-discharge Ion Source) において電離されたイオンが、IO (Inlet Orifice) を経て、QR (Quadrupole Rod) に達し、質量分析される。自然のイオンも、この装置で HFIS を動作させずに測定することができる。人工電離によって生じたイオンが、Sampling Cone (SC) に達する時間は、約17ミリ秒であり、この間にイオンと共に採取された空気と反応することを利用して、大気中の微量成分の量を推定することができる。以下にその原理を、簡単に述べる。

電離から質量分析される時間を t_R (約17ミリ秒) とし、その間に次の反応が進むとする。



Aは、推定しようとする大気中の微量成分であり、(1) 式の反応定数を k とすると、次のような関係が成立する。

$$\frac{d}{dt} [\text{HA}^+] = -\frac{d}{dt} [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (2a)$$

$$= k[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}] \quad (2b)$$

ここで $[]$ は、数密度 (cm^{-3}) を表す。(2a)、(2b) 式を積分することによって、次の2式が得られる。

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 \exp(-kt_R[\text{A}]) \quad (3)$$

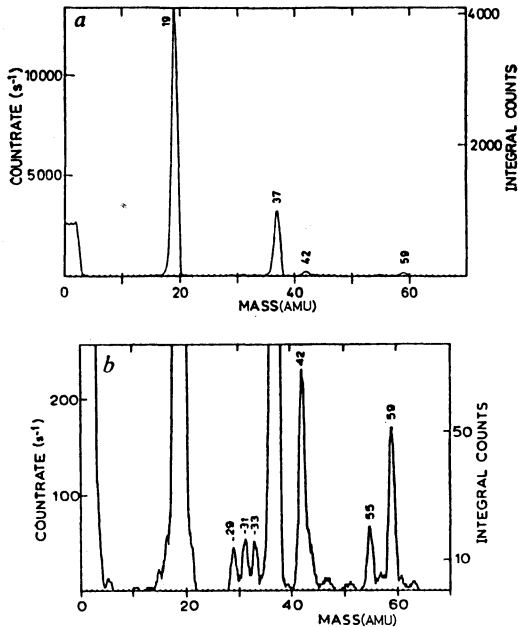
$$[\text{HA}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 (1 - \exp(-kt_R[\text{A}])) \quad (4)$$

(3)、(4) 式において、 $[\text{H}_3\text{O}^+]_0$ は、電離されて化学反応が開始するときの H_3O^+ の初期値である。(3)、(4) 式から $[\text{H}_3\text{O}^+]_0$ を消去して、次式のように微量成分 A の数密度が求められる。

$$[\text{A}] = \frac{1}{kt_R} \ln \left(\frac{[\text{HA}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + 1 \right) \quad (5)$$

この方法でアセトニトリル (CH_3CN)、アセトン ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$)、アンモニア (NH_3) 等が測定されている。

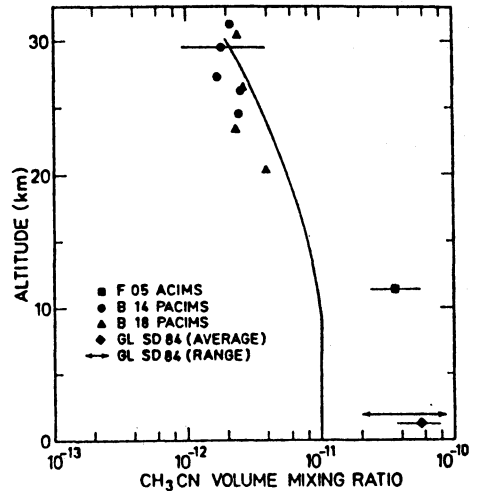
人工電離によって生成された正イオンの質量スペクト



第7図 高度4300 mの大気を、人工電離した直後(約17ミリ秒後)の正イオンスペクトル。上のa図の縦軸を拡大したものが、下のb図である。0-4 AMUまでのピークは、その質量のイオンがあるためではなく、四重極質量分析計内の、全てのイオンによる極低周波の電波に起因する信号である。右側の縦軸(integral counts)は、各々の質量ピーク毎のイオンカウントの総数を示す(Arnold・Hauck, 1985による)。

ルを、第7図に示す。これらは高度4300 mで得られたものであり、図の上のaの拡大図が下のbである。質量数19, 37, 及び55 AMUのピークは、最初に生成される $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=0, 1, 2$)である。質量数42のピークとしては、プロトンにアセトニトリルが付着したイオン(protonated acetonitril, $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{CN})$)、質量数59のピークとしては、プロトンにアセトンが付着したイオン(protonated acetone, $\text{H}^+(\text{CH}_3)_2\text{CO}$)が有力視されている。

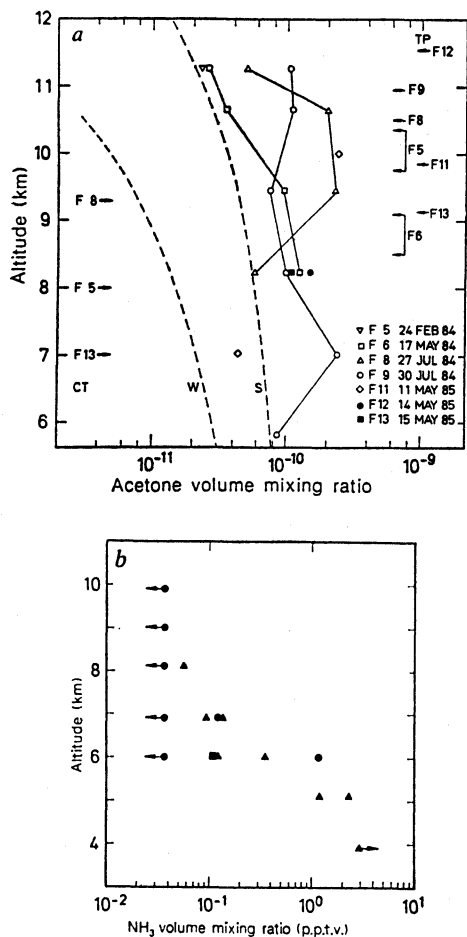
第8図に、人工電離したスペクトルから、上述のACIMS法を適用して得られた高度11300 mの大気中のアセトニトリルの推定値(図中の黒の正方形)を、他の方法で得られた値(図中の他の記号)及びモデル計算と、比較したものを示す。高度約11 kmにおいてACIMS法で得られたアセトニトリルの量は、他の方法



第8図 ACIMS法(人工電離によって生じたイオンから微量気体の量を推定する方法)によって得られたアセトニトリルの量(正方形)を、PACIMS法(自然イオンから推定する方法)によって得られたデータ(丸印と三角形, Henschel・Arnold, 1981およびSchlager・Arnold, 1986)、および地上の凝結収集法(Ground-Level condensation collection, GL)で得られたデータ(傾いた正方形と左右両向き矢印, Snider・Dawson, 1984)と比較した図。観測値には各々誤差範囲を示してある。また、一次元光化学モデルによる理論計算値(実線, Brasseur 他, 1983)も示してある(Arnold・Hauck, 1985による)。

(例えば、地表の凝集法, Snider・Dawson, 1984)で観測された量と同じ程度であり、アセトニトリルが対流圏中で垂直方向に同じ程度に混合されるのには、充分長い寿命を持つことを示唆している(Arnold・Hauck, 1985)。

ACIMS法及びPACIMS法を、正イオンに適用した大気中の微量成分の研究が、最近行われた(Arnold 他, 1986; Zierris・Arnold, 1986)。第9図aに、多くの飛行機観測によるACIMS法で得られたアセトン($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$)の量を、対流圏界面高度(Tropo Pause, TP)、雲頂高度(Cloud Top, CT)、及びモデル計算による夏(Summer, S)と冬(Winter, W)の高度分布曲線と共に示す(Arnold 他, 1986)。また、第9図bに、飛行機観測によるPACIMS法で得られたアンモニア(NH_3)の量を示す(Zierris・Arnold, 1986)。



第9図 a. ACIMS法(人工電離によって生じたイオンから微量気体を推定する方法)によって得られた、アセトンの観測値をまとめて示した図。右上の記号TPは対流圏界面(Tropo Pause)、左下の記号CTは雲頂高度(Cloud Top)を示す。2つの破線は、モデル計算による夏(S)および冬(W)のアセトンの高度分布を、各々示す(Arnold 他, 1986)による。
 b. 1985年5月にACIMS法によって得られた、アンモニア(NH_3)の観測値をまとめて示した図(Ziereis・Arnold, 1986による)。

アセトンは、対流圏大気内で重要な役割を果しているPAN(Peroxy Acetyl Nitrate)の前駆体であり、プロパン(C_3H_8)にOH基(hydroxyl radical)が反応した後、いくつかの化合物を経て生成される(Arnold 他, 1986)。第9図aの観測されたアセトンの量は、理論モ

デル値より概して大きい。これは、モデル計算よりも、より長い光化学的寿命、またはより早い垂直混合による可能性がある。また、アセトンはプロパンにOHが作用した結果としても生成されることを考えると、観測値がモデル計算値を上回ることを、説明できる可能性がある(Arnold 他, 1986)。実際、アセトンとプロパンとを同時測定することにより、OHの量の高度分布を推定すると、理論計算によるOHの高度分布と、概ね一致する(Arnold 他, 1986)。

第9図bに示したアンモニアの量は、他の観測法(例えば、Hoell 他, 1980)によるアンモニア量(0.6-2 ppbv)より非常に少ない。(第9図bの横軸が、pptvであることに注意、pptvは 10^{-12} 、ppbvは 10^{-9} である。)このことについては、アンモニアは NH_4NO_3 、 NH_4HSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等の形でエアロゾルに含まれており、エアロゾルへの吸収、蒸発は、エアロゾルの化学組成に非常に敏感に依存していると思われる。したがって、観測されたアンモニア蒸気量は、周辺のエアロゾルとの平衡値を表しているとも考えられる。もしそうであれば、この観測値は対流圏エアロゾルの化学知識にとって、重要な情報であろう。この問題に関して、アンモニア蒸気量と同時に、硫酸蒸気(H_2SO_4 vapor)、硝酸蒸気(HNO_3 vapor)、水蒸気(H_2O vapor)、及び大気温度を測定する試みが、行われるべきである(Ziereis・Arnold, 1986)。

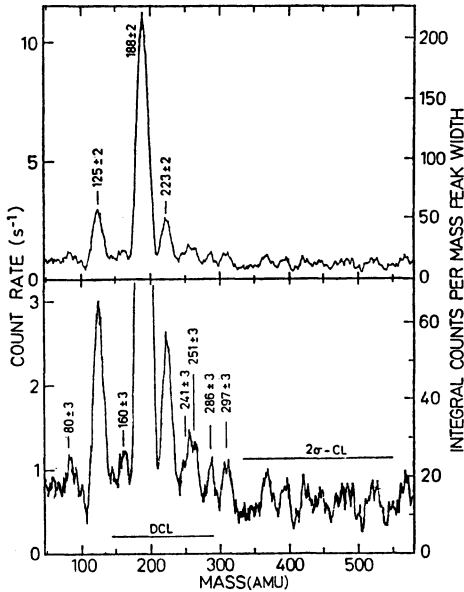
以上に述べたように、対流圏中の重要な中性微量成分が、正イオンの質量分析観測から推定されるようになった。このことにより、対流圏中の大気化学がより精密になっていくことは確実であり、対流圏正イオンの質量分析観測が収めた大きな収穫である。

3. 対流圏負イオン

3.1. 質量分析の成果

対流圏負イオンの質量分析観測は、Heitmann・Arnold(1983)によって、8-12 kmの高度領域において行われた。四重極イオン質量分析計での負イオン測定においては、検出部におけるより高い高電圧の使用とそれにとまなりより大きな雑音のため、背景雑音レベルが正イオンの場合よりも高くなる(Arijs, 1983)。このため、西ドイツの約8 km以下の高度での飛行機観測では、現在のところ、自然の負イオンの検出は、まだ報告されていない。

一方、米国のGeorgia大学においては、地表の大気



第10図 高度 10.5 km と 11.2 km の間において飛行機観測された、負イオンの質量スペクトル。上の図の縦軸を拡大したものを、下図に示す。主要なピークには、原子質量数 (AMU) を付記してある。下の図の DCL は Dark Count Level, 2σ -CL は 2σ Confidence Level の略である (Heitmann・Arnold, 1983 による)。

庄において自然のイオンを観測するため、イオンの採取部分に直径 10 cm, 高さを 7 m から 0.5 m に伸縮できる筒状部 (flow opposed drift tube) を設けて、地表における正負イオンの質量分析に初めて成功した (Perkins・Eisele, 1984)。また、この質量分析計では、イオンに水分子が付着 (hydration) していることによって、スペクトルが複雑にならないよう、四重極にイオンを取り入れる直前に、乾いた緩衝気体 (dry buffer gas) 中を通し、スペクトルを簡単にしている (Eisele, 1983; Perkins・Eisele, 1984)。そしてこの機器は、自動車に搭載され、米国各地で観測が行われている (Eisele・McDaniel, 1986)。

第 10 図に、Heitmann・Arnold (1983) が飛行機搭載の質量分析計で観測した、高度 10.5 km から 11.2 km までの間の負イオンの質量スペクトルを示す。下部の図は、上部の拡大図である。この高度では、質量数 125, 188, 及び 223 AMU のイオンが主要な負イオンであることがわかる。第 2 表に、高度 8.2 km と 11.7 km の間

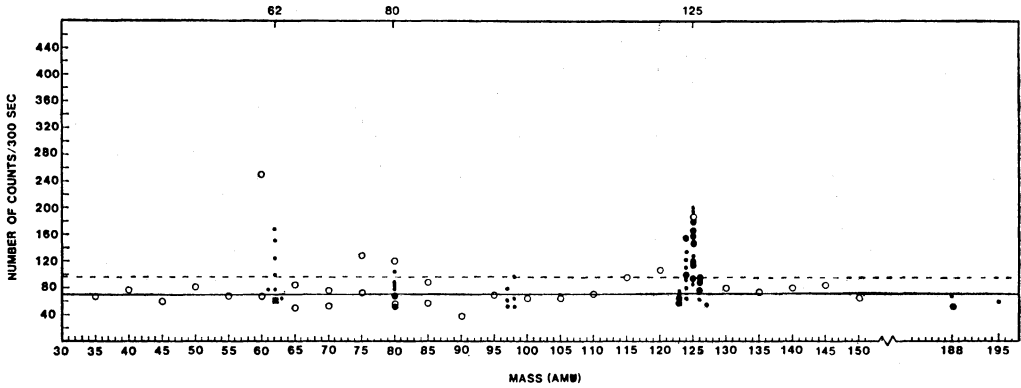
第 2 表 高度 8.2 km と 11.7 km の間の大气中で、飛行機観測によって得られた原子質量数と同定された化学組成。Maximum は、観測高度範囲内で得られた、各々のイオンの最大組成比である (Heitmann・Arnold, 1984 による)。

Mass(AMU)	Maximum	Ion
62±3	22.2	NO_3^-
80±3	3.8	$\text{NO}_3\text{H}_2\text{O}$
125±2	22.2	NO_3HNO_3
143±3	2.4	$\text{NO}_3\text{HNO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NO}_3\text{HSO}_3)^-$
160±3	15.0	HSO_4HNO_3
188±2	66.7	$\text{NO}_3(\text{HNO}_3)_2$
209±3	22.6	$\text{HSO}_4(\text{HNO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$; $\text{HSO}_4\text{HSO}_4\text{H}_2\text{O}$; HSO_4HSO_3
223±2	11.3	$\text{HSO}_4(\text{HNO}_3)_2$
241±3	14.3	$\text{HSO}_4(\text{HNO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$; $\text{HSO}_4\text{HSO}_3\cdot\text{HNO}_3$
251±3	5.7	$\text{NO}_3(\text{HNO}_3)_3$
273±3	7.5	$\text{HSO}_4(\text{HNO}_3)_3\text{H}_2\text{O}$; $\text{HSO}_4\text{HSO}_3\text{HNO}_3\text{H}_2\text{O}$; $\text{HSO}_4\text{HSO}_3\cdot\text{HNO}_3$
286±3	2.6	$\text{HSO}_4(\text{HNO}_3)_3$
297±3	2.7	$\text{HSO}_4(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$
352±3	2.1	$\text{HSO}_4(\text{H}_2\text{SO}_4)_2\text{HNO}_3$

で観測された負イオンの、質量数、最大カウント数、及び同定 (identification) を示す。第 10 図の 3 つの主要な負イオンは、 NO_3HNO_3 (125 AMU), NO_3^- (HNO_3)₂ (188 AMU), 及び HSO_4^- (HNO_3)₂ (223 AMU) であることがわかる。さらに、その他の負イオンは、全て NO_3^- 核か HSO_4^- 核を持つ負イオンであることがわかる。約 8 km 以下の高度領域においては、前述した負イオン観測に特有の技術的困難のため、自然の大気負イオンの質量分析結果は、西ドイツでは未だ報告されていない。

一方、米国の Georgia 大学のグループが、高度約 4.3 km の Colorado 州 Evans 山山頂で観測した、負イオンの質量スペクトル (Perkins・Eisele, 1984) を第 11 図に示す。質量数 62, 80, 及び 125 AMU のピークは、各々 NO_3^- , $\text{NO}_3\text{H}_2\text{O}$, 及び NO_3HNO_3 に対応するとされている。上部対流圏において、最多イオンであった質量数 188 AMU (NO_3^- (HNO_3)₂) に意味のあるピークがないこと、及び HSO_4^- 核を持つ負イオンが検出されていないことの 2 つが、このスペクトルの特徴である。同じグループによる海拔ほぼ 0 m の Georgia 州 Sapelo 島での観測では、負イオンの質量スペクトルを得ることができなかった。

最近、Georgia 大学のグループは、米国の他の 2 地点 (Arizona 州の砂漠地帯, 海拔 1310 m; New Hampshire 州の Washington 山山頂, 海拔 1880 m) で観測を行い、両地点で自然の負イオンの質量分析に成功した (Eisele・McDaniel, 1986)。質量数 62, 125 AMU のイ



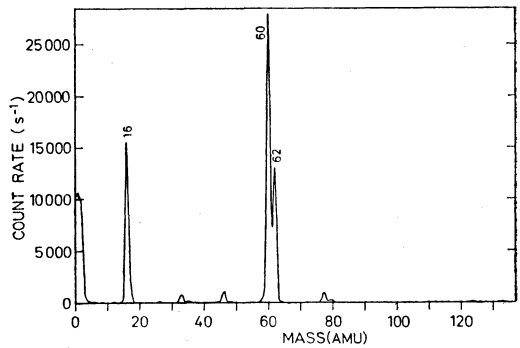
第11図 Colorado 州の Evans 山山頂で観測された、負イオンの質量スペクトル。大小の黒点は、各々2回および1回、高分解能で観測されたことを示し、白丸は1回の低分解能で観測されたことを示す。図下部の実線と破線は、各々平均の背景雑音、およびそれに標準偏差の2倍を加えた値を示す (Perkins・Eisele, 1984 による)。

オンが顕著に観測され、それぞれ NO_3^- 、 $\text{NO}_3\text{-HNO}_3$ であると思われる。ただし、Arizona 州の砂漠地帯では、質量数 160 AMU 付近に、非常に小さなピークが出現した。これについては、次の3つの負イオン； $\text{NO}_3\text{-HNO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ 、 $\text{NO}_3\text{-HNO}_3\text{HCl}$ 、及び $\text{HSO}_4\text{-HNO}_3$ のいずれかに関連するのであろう (Eisele・McDaniel, 1986)。

3.2. 負イオンと中性微量成分

イオンの質量分析観測から大気中の微量成分を推定する PACIMS 法 (川本・小川, 1984 を参照) 及び人工電離を行って推定する ACIMS 法 (2.2 節を参照) は、負イオンについても同様に適用できる。前節で述べたように、対流圏負イオンは硝酸 (HNO_3) や硫酸 (H_2SO_4) を含むものがほとんどであるため、酸性雨との関係が当然考えられる (川本・小川, 1984)。ただし、対流圏での大気イオン濃度は、他の微量気体に比べて格段に低い。大気イオンから大気エアロゾルへの成長過程を経由して、酸性雨のような広域大気汚染と関連している可能性がある。

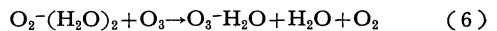
第12図に、高度 11300 m の大気を電離して得られた負イオンのスペクトル (Knop・Arnold, 1985) をしめす。このスペクトルは、正イオン観測に使用する質量分析計と同じ機器 (第6図参照) で得られたものである。質量数 16, 32, 60, 及び 62 AMU のピークは各々 O^- 、 O_2^- 、 CO_2^- 、及び NO_3^- であると考えられる。この観測結果は、大気中の負イオンの生成過程の非常に初期の段階 (約17ミリ秒以内) では、自然大気中では観測さ

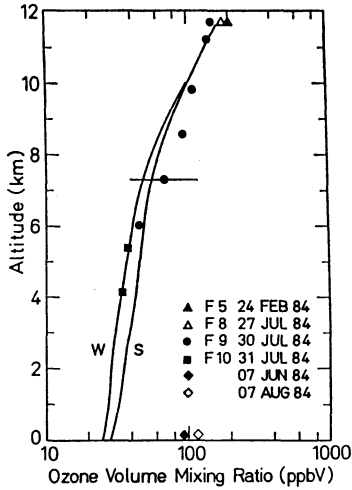


第12図 高度 11300 m の大気を人工電離した直後 (約 17 ミリ秒後) の、負イオンの質量スペクトル。このスペクトルを得るために要した時間は、約 18 秒である (積分するためと思われる)。主要なピークには、各々の質量数を付記してある (Knop・Arnold, 1985 による)。

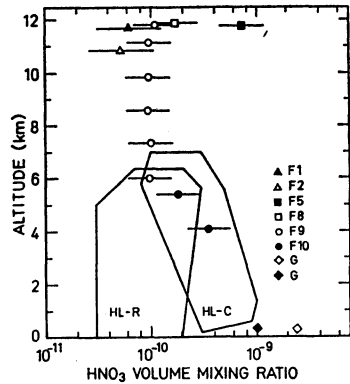
れない O^- 、 O_2^- 、及び CO_3^- が、自然大気中での主要な負イオン核である NO_3^- と並ぶ、主要な負イオンであることを示している。更に重要なことは、前述の ACIMS 法の適用によって、中性微量気体成分の量が推定できることである。

第13図に、飛行機観測と地上観測とにより得られた、人工電離による負イオン質量分析結果に ACIMS 法を適用して得られた、オゾン (O_3) の高度分布 (記号) を示す (Knop・Arnold, 1985)。これは次の化学反応、





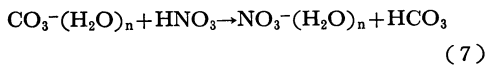
第13図 現在の ACIMS 法 (人工電離したイオンから微量気体を推定する方法) によって得られた、オゾンの体積混合比. 中緯度における、夏 (S) と冬 (W) の平均の高度分布 (Logan 他, 1981) も、各々実線で示してある (Knop・Arnold, 1985 による).



第14図 ACIMS 法 (人工電離法) によって測定された、硝酸蒸気 (HNO₃) の体積混合比. Huebert・Lazrus (1978) による化学フィルター測定法の、大陸上で得られたデータ (HL-C) および遠隔海洋上で得られたデータ (HL-R) と比較してある. 以前に PACIMS 法 (自然イオン法) によって得られたデータ (白と黒の三角形, Heitmann・Arnold, 1983) も、示されている (Knop・Arnold, 1985 による).

とその反応定数 ($2.6 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) 及びイオンの電離後の滞留時間 t_R (17 ms) を用いて、第 (5) 式によって求められた結果である. 比較のため、夏期 (S) と冬期 (W) の平均のオゾン観測値 (Logan 他, 1981) を各々実線で示しており、合理的な一致を得たと述べている (Knop・Arnold, 1985).

更に、次の化学反応、



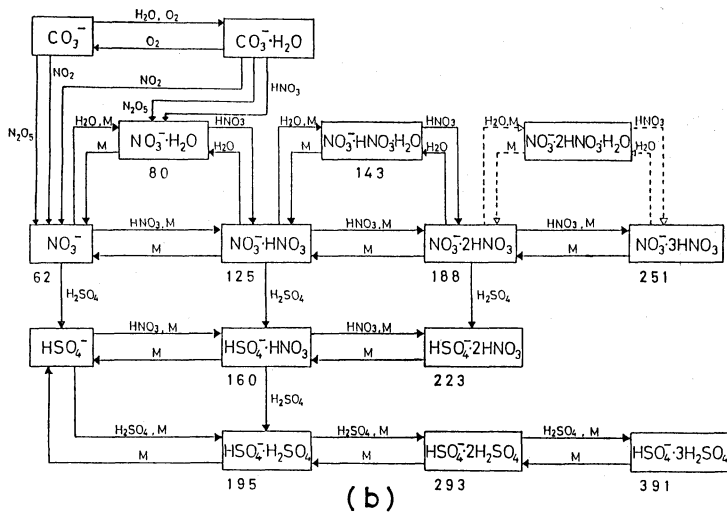
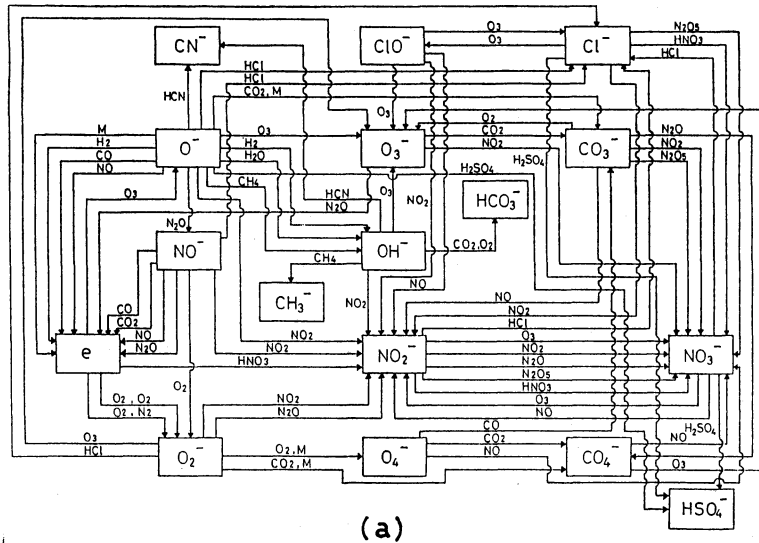
とその反応定数 ($2 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) 及びイオンの滞留時間 t_R (17 ms) を用いて、オゾンの場合と同様に第 (5) 式から、硝酸蒸気 (HNO₃ vapor) 量が求められる. このようにして ACIMS 法で求めた HNO₃ 値の各高度での値を、PACIMS 法で求めた HNO₃ 値 (白と黒の三角形) と化学フィルター観測 (Huebert・Lazrus, 1978) による値と共に、第 14 図に示す. 図中の HL-C 及び HL-R という領域は、各々大陸上 (over Continental) 及び遠隔海洋上 (Remote marine) での、化学フィルター法によって得られたデータ領域を示す. 負イオン観測による ACIMS 法によって得られた HNO₃ 値は、化学フィルター法によって大陸上で得られた HNO₃ 値 (HL-C) と、高度約 7 km 以下では類似している. 地上で ACIMS 法で得られたデータが、HL-C データ

より大きいのは、都市の汚染大気の特徴が現れているとしている. 更に、Knop・Arnold (1985) は、ACIMS 法で得られた HNO₃ のデータを、理論モデル計算値 (Kley 他, 1981; Crutzen・Gidel, 1983) とも比較した. そして、その内の Crutzen・Gidel (1983) による窒素酸化物の成層圏起源の流入、雷による発生及び地表の産業活動を考慮した HNO₃ の高度分布とは、高度約 6 km 以上では、ほとんどの ACIMS 法から得られた HNO₃ の高度分布と類似していると述べている (Knop・Arnold, 1985).

上述のように、オゾン (O₃) や硝酸蒸気 (HNO₃ vapor) が負イオン質量分析から推定でき、しかも、他の観測法による値及び理論モデル値とも、ある程度類似する. このことは、イオン質量分析観測により、大気汚染の状況を、ある程度監視することが可能であることを示している.

3.3. 負イオン理論モデル

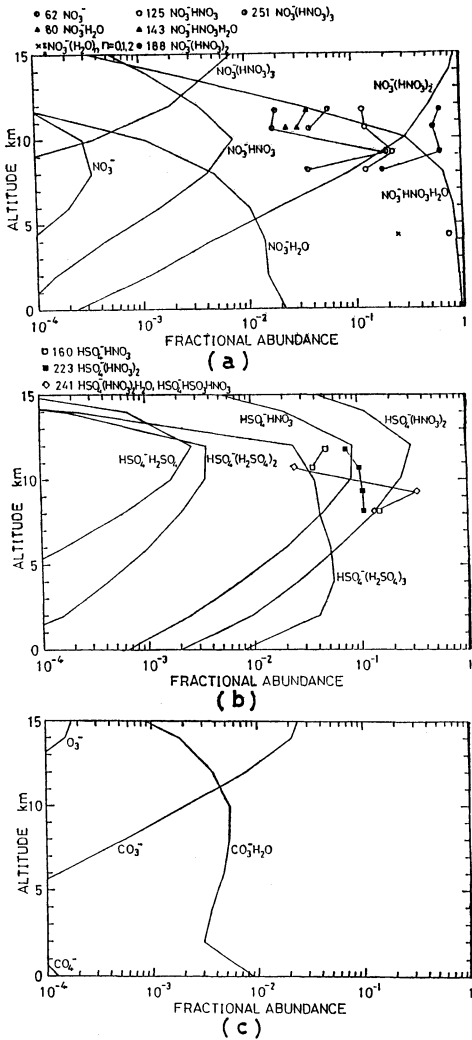
前々節で述べたように、対流圏負イオンは、硝酸 (HNO₃) や硫酸 (H₂SO₄) 等を含んだクラスターイオンである. 下部成層圏における Kawamoto・Ogawa (1984, 1985) の負イオンモデルを拡張して、対流圏負イオンの化学組成の理論モデルを作成し、高度領域 0-15 km での負イオン組成比を計算した (Kawamoto・



第15図 対流圏（高度 0-15 km）における負イオン化学組成を理論計算するために、作成したイオン化学反応系統図。(a) 電子から NO_3^- 核, HSO_4^- 核および CO_3^- 核までの過程。(b) NO_3^- 核, HSO_4^- 核および CO_3^- 核のクラスター化の過程, ただし破線で示した反応は, 計算に含めていない。(a), (b) 共に各経路には, 関与する中性気体成分が付記されている。Mは反応の第3体で, 大気数密度の値をとる。(b) 中の11種の負イオンの化学記号の下に記した数字は, それらのイオンの, 原子質量数 (AMU) を示す (Kawamoto・Ogawa, 1986 による)。

Ogawa, 1986). 計算に用いた負イオン化学過程のうち, 電子から NO_3^- 核, HSO_4^- 核及び CO_3^- 核までの過程を, 第15図 (a) に示す。この化学過程中の, イオン化学反応の反応定数は, 主として Albritton (1978) と

Viggiano 他 (1982) から採用し, 全て実測値である。第15図 (b) に, NO_3^- 核, HSO_4^- 核及び CO_3^- 核のクラスター化のイオン化学過程を示す。この化学過程中のイオン化学反応定数としては, CO_3^- , $\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 及



第16図 第15図に示したイオン化学反応過程で計算された、負イオンの組成比 (10^{-4} 以上) の高度変化。高度約 8-12 km における質量分析観測のデータ (Heitmann・Arnold, 1983) と、高度約 4.3 km における質量分析観測のデータ (Perkins・Eisele, 1984) も、記号で示されている。(a) NO_3^- 核および NO_3^- 核クラスターイオンの、計算された高度変化。観測値の記号については、(a) 図の上に、原子質量数および化学組成を記してある。(b) HSO_4^- 核クラスターイオンの、計算された高度変化。(a) 図と同様、観測値の記号については、(b) 図の上に、原子質量数および化学組成を記してある。(c) その他のイオンで、組成比 10^{-4} 以上の計算値の高度変化。(c) 図の負イオンは、未だ観測されていない (Kawamoto・Ogawa, 1986 による)。

び NO_3^- 核の反応には Albritton (1978) の実測値を、 NO_3^- 核が HSO_4^- 核に置換される反応には Viggiano 他 (1982) の実測値を採用した。その他の未測定 of クラスターイオンの反応定数には、Brasseur・Chatel (1983) の仮定値を採用した。

第15図 (b) 中の破線で示したイオン化学反応は、計算に含まれていない。また、第15図 (b) 中の11種のイオンの化学記号の下に示した数字は、それらのイオンの原子質量数である。これらのイオンは、上部対流圏 (約 8-12 km; Heitmann・Arnold, 1983) 及び地表 (Evans 山山頂, 約 4.3 km; Perkins・Eisele, 1984 等) で、観測されている。

対流圏負イオン中に、何個位の水分子が含まれているかという問題は、イオンの大きさに関係するので、エアロゾルへの成長過程の研究にも関係する重要な問題である。しかし、現在、何個位の水分子が付着 (hydration) しているかを知ることと、それらの反応定数を仮定することは困難であるため、第15図 (b) においては、一部の負イオンについて水分子 1 個までを考えた。自然大気中においては、第15図 (b) 中に示したような負イオンに、より多くの水分子が付着しているものと思われる。

モデル計算結果のうち、組成比が 10^{-4} 以上のものについて、第16図 (a), (b) 及び (c) に示す。第16図 (a) は、 NO_3^- 核及び NO_3^- 核を持つクラスターイオンの、計算した組成比をまとめた図である。図中には、Heitmann・Arnold (1983) による飛行機観測結果 (高度 8-12 km) と Perkins・Eisele (1984) による Evans 山山頂 (高度約 4.3 km) の観測結果を、記号で示してある。第16図 (b) は、 HSO_4^- 核を持つクラスターイオンの計算結果をまとめた図であり、Heitmann・Arnold (1983) の観測結果を、記号で示してある。 HSO_4^- 核を持つイオンは、Perkins・Eisele (1984) による Evans 山山頂 (高度約 4.3 km) での観測では、検出されていない。第16図 (c) は、その他の負イオンで、 10^{-4} 以上の組成比のイオンをまとめた図である。これらのイオンは未だ観測されていない。

モデル計算による負イオンの高度分布と、高度 8-12 km での観測結果 (Heitmann・Arnold, 1983), 及び高度約 4.3 km での観測結果とを比較し、次のような結論を得た。

(1). 計算された最多イオンは、高度約 10 km 以上では $\text{NO}_3^-(\text{HNO}_3)_2$, それ以下では $\text{NO}_3^-\text{HNO}_3\text{H}_2\text{O}$ となった。高度約 8-12 km の飛行機観測でも、 NO_3^-

(HNO_3)₂ イオンが卓越している。しかし、高度 4.3 km での地上観測では、 $\text{NO}_3\text{-HNO}_3$ イオンが最多となった。これは、3.1. 節で述べたように、四重極分析をする直前で緩衝気体 (buffer gas) を用いてイオンを乾燥させているため、 $\text{NO}_3\text{-HNO}_3\text{H}_2\text{O}$ から H_2O がとれて $\text{NO}_3\text{-HNO}_3$ として観測されたものと考えられる。

(2). 計算された HSO_4^- 核を持つクラスターイオンの組成比は、高度約 8-12 km において観測された HSO_4^- 核を持つクラスターイオンの組成比と、大体同じ位の値となった。

(3). NO_3^- 核及び HSO_4^- 核以外の負イオンの計算結果の内、 CO_3^- と $\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ が 10^{-2} 程度の組成比となったが、これらのイオンは未だ観測されていない。現在、対流圏ではイオン組成比 10^{-2} 程度が、測定の限界と思われるため、 CO_3^- 核イオンは、将来、観測される可能性がある。その他の計算されたイオンでは、 CO_4^- 及び O_3^- イオンの組成比が、各々高度 0 km 及び 15 km 付近で、 10^{-4} 程度の値となった。残りの負イオンの計算値は、非常に小さい。

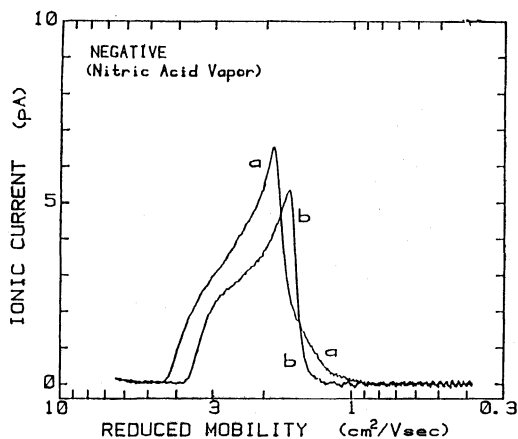
高度約 10 km 以下で、 $\text{NO}_3\text{-HNO}_3\text{H}_2\text{O}$ が卓越することは、負イオン化学過程における水分子 (H_2O) の役割が重要であることを示している。そして、理論モデルを更に発展させるためには、室内実験で未測定 of 化学反応定数を測定することと、負イオン質量分析観測と同時に、水蒸気 (H_2O vapor)、硝酸蒸気 (HNO_3 vapor) 及び硫酸蒸気 (H_2SO_4 vapor) を観測することが望ましい。

4. 対流圏イオン研究の重要性

4.1. イオンと微量気体成分との関連

最近、Nagato・Ogawa (1987) は、イオン移動度スペクトルに中性の気体成分の影響が見られることを、室内実験で見だした。第17図に、人工電離による負イオンに、硝酸蒸気 (HNO_3 vapor) を影響させた時 (b) とさせなかった時 (a) の、比較を示す。負イオン移動度スペクトルへの硝酸蒸気の影響は明確であり、イオン種の変化が起きたものと思われる。

この様な研究と 2.2. 節 (正イオンと微量気体)、3.2. 節 (負イオンと微量気体) 及び 3.3. 節 (負イオン理論モデル) 等の、最近の対流圏イオン研究からわかったことは、正負イオンともにその化学組成は、大気中の微量気体成分と密接に関係しているという事実である。対流圏



第17図 地表近くで、人工電離した負イオンの移動度スペクトルに対する、硝酸蒸気 (nitric acid vapor) の影響。実線 a は影響を与えないときのスペクトル、実線 b は影響を与えたときのスペクトルである (Nagato・Ogawa, 1987 による)。

大気中のイオンの数密度は、微量成分気体より非常に低く (約 $10^3\text{-}10^4\text{ cm}^{-3}$)、寿命も短い (約 $10^2\text{-}10^3\text{ s}$, Keesee・Castleman, 1985)。そのため、大気イオンが微量気体成分に、直接影響を及ぼすことは、特殊な場合 (例えば、宇宙線量の増大、核爆発等の原因で、大気中の電離が大きく増大した場合) を除けば、ほとんどないと思われる。一方、大気イオンの化学組成は、中性微量気体成分に大きく依存している。このことを利用して、前述のように、自然のイオン質量分析から (PACIMS 法) 及び人工的に電離したイオンの質量分析から (ACIMS 法)、大気中の微量気体の量が求められる。現在、対流圏で正負イオンから、それぞれ求められる微量気体の種類は次のようである。

(1) 正イオン: アセトニトリル (CH_3CN)、アセトン ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$)、アンモニア (NH_3) 等。

(2) 負イオン: オゾン (O_3)、硝酸 (HNO_3)、硫酸性気体 (H_2SO_4 , HSO_3 , HSO_5) 等。

この様なイオン質量分析からの微量気体の定量を、更に発展させることは、酸性雨等の大気汚染及び環境問題の研究に、大きな貢献をするものと思われる。

4.2. イオンとエアロゾルとの関連

対流圏におけるイオンとエアロゾルとの関係は、従来は、エアロゾルに付着することにより、イオンの数密度が減少するというマクロな概念が主流であった (例え

ば, Ikebe 他, 1970; Shimo 他, 1972 等). 最近は, 気候問題にとっても重要な成層圏エアロゾルの研究の進展に伴って, イオンからエアロゾルへのマイクロな成長過程 (ion nucleation) が注目されている (Arnold, 1980, 1982; 岩坂, 1983; 川本・小川, 1983, 1984 等).

一方, 気体からエアロゾルへの成長 (gas to particle conversion) の問題は, 光化学スモッグ等の大気汚染問題に端を発して, 現在も研究が続けられている (三崎, 1981; 池辺・鈴木, 1983). 対流圏イオンの化学組成が明らかになってくることにより, 大気中でイオンがエアロゾルの発生にどのように寄与しているかという問題が, 明らかになってくるのが期待される.

最近, Singh 他 (1985) は理論計算によって, イオンによる核生成は, 古典的な核生成理論で予想される値よりも低いギブス自由エネルギーで, 臨界の水分子凝結に至ることを見いだした. その結果, 平衡の数密度が増して凝結率が上がる. また, 同じ様な結果は, 水から氷への相変化でも得られた. 即ち, イオンの存在によって, 凝結しやすく, また相変化が起こりやすくなる. 更に, この水から氷への相変化には, 負イオンが正イオンよりも, より有効に働くことが見いだされた. 雲核の増加は雲粒の増加をもたらし, 更に雲粒の粒径分布の変化は, 降雨への影響と同時に, 大気放射にも影響を及ぼす (児島, 1983). この様な研究は, 太陽気候関係, 及び人工降雨の研究にとって重要である (Singh 他, 1985). したがって, 現実の雲核生成及び氷結の際に, 大気イオンの影響がどの程度あるのかについて, 実験的に研究することが必要と思われる.

4.3. イオンの生体影響

対流圏内での, 大気イオンの生物学的な影響について, 世界のいくつかの研究所で, 研究が進められている. 特に, 米国の California 大学の大気イオン研究所では, 過去約25年間にわたって, 種々の生物への, 大気イオンの影響の研究が進められてきた (Bissell 他, 1981). この学問分野では Krueger・Reed (1976) の優れた論文がある. この中には, 種々の大気イオンの影響が論じられているが, 注目すべきことは, イオン濃度が極端に低い環境で飼育されたマウスは, 普通の大気イオン濃度中のマウスよりも早死にするという実験結果が, 報告されていることである. このことから, 地球上の生命が, ある一定のイオンの“基礎濃度”を必要としている可能性が, 考えられる (Tributsch, 1978 a).

Kellogg 他 (1979) は, 大気負イオンの細菌 (bacteria)

に対する影響を, 室内実験によって研究した. この研究によって, ある種の細菌 (*Staphylococcus albus*) への, 負イオンの殺菌能力が見いだされた. この実験では, 人工的に電離して生じた負イオンを使用しており, 水分子が付着 (hydration) した O_2^- イオンに, 殺菌能力があることが, それまでの他の研究結果とも一致して再確認されたと述べている.

Diamond 他 (1980) は, ラットに対する大気負イオンの影響を研究し, 次のような結論を得た. (1) 負イオン中のラットの大脳皮質の重量は, 普通の環境中のラットのそれよりも増加する. (2) 負イオンによって脳内のセロトニン (serotonin, 体内の情報伝達物質) 及びある種のサイクリックヌクレオチド (cyclic nucleotide, 脳細胞中のデオキシリボ核酸; DNA を構成する物質の1つ) は減少する. (3) セロトニンとサイクリックヌクレオチドの量は, 同じ様に負イオンが多い条件下で, 他の環境条件の違い (例えば, 多くの家族集団でいるか単独の家族でいるか) に対しても, 変化する.

種々の大気イオンの生体影響については, Bissell 他 (1981) による, 要を得た解説がある. これによると, 負イオンの殺菌効果については, 20以上の論文で報告されている. また, 大気中の正イオンの増加によって, 人間の脳内のセロトニンの増加が起こり, セロトニン症候群 (serotonin irritation syndrome) と呼ばれる病気になる. この病気はセロトニン阻害剤の投与でも, 負イオンの吸入でも鎮めることができる. その他, 大気イオンは植物の成長を促進し, 大気イオンの枯渇は, 植物の成長を遅らせる.

以上のように, 大気イオンには広汎な生体影響があり, より詳細に研究する必要がある. 更に, この学問分野の応用として, 地震の前兆現象である動物行動異常を, 上述した生体影響の1つであるセロトニン症候群で説明しようとする試みもある (Tributsch, 1978 a, 1978 b). これは, 地中で岩石破壊の際に静電荷が発生し, それが大気中に移り, 帯電エアロゾルを増加させ, なかでも, 正に帯電したエアロゾルがセロトニン症候群を引き起こすという説である. これが事実であれば, 常時大気中の正イオンを測定することにより, 地震予知の可能性がでてくる. Tributsch (1978 a) の著作は, “動物は地震を予知する” という題で邦訳 (渡辺正訳, 1985) されているので, 詳細については, それを参照されたい.

5. おわりに

以上に述べてきたように、対流圏イオンが、大気中で果たす役割は種々であり、なかには、環境及び気候問題と密接に関係するものもある。現在、地球全体がどの様に変化するのか (global change) という問題が、環境保護の要請もあって提起されている (Malone・Roederer, 1985)。このように、世界的に大気汚染の影響が懸念されている時、対流圏イオンの研究によって、人間活動起源の大気エアロゾルや微量成分気体の動向を、更に詳細に把握できる可能性が大きい。

特に、対流圏イオンの化学組成は、大気中の微量成分と関係しているため、大気イオン測定から微量気体成分の量を推定することができる。また、負イオンの化学組成は、硝酸蒸気及び硫酸蒸気と密接な関係にあることが、観測及び理論の両面から明らかになった。したがって、酸性雨等の広域大気汚染問題の研究に、大気負イオンの研究が大きく寄与すると思われる。

一方、大気中でのイオンがエアロゾル発生に及ぼす影響についての研究は、太陽気候関係及び人工降雨の研究と関係するため重要である。更に、大気イオンの生物圏への影響も、上述のように非常に広汎であり、なかには地震予知とも関係する可能性のある問題も含むため、詳細に研究を続けていく必要があると思われる。

現在、対流圏イオンの測定は、電気四重極を用いた質量分析法が主流である。この四重極質量分析計は真空排気系も含めて、可搬型のものが開発されており、西ドイツでは飛行機に搭載され、米国では自動車に搭載されて移動観測が行われている。したがって、大気汚染の監視に適していると思われる。更に、イオン移動度計は、真空排気系を必要としないため、一層の小型軽量化が期待できる。

以上、主として四重極イオン質量分析計の発展に伴って、対流圏イオンの化学組成が、理論モデルの作成を含めて、解明されつつある現状を概観した。そして、大気イオンが関係する、主として環境及び気候研究の見地からも重要と思われる種々の問題点について述べた。これらから、対流圏イオンの研究は、環境及び気候問題の解決に不可欠な、大気科学の総合的理解に、大きく寄与すると思われる。

謝辞

有益な議論をして頂いた川平浩二博士 (京大・理) 及び長門研吉氏 (京大・理、現在、島津製作所) に、感謝

する。

文献

- Albritton, D.L., 1978: Ion-neutral reaction-rate constants measured in flow reactors through 1977, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 22, 1-101.
- Arijs, E., 1983: Positive and negative ions in the stratosphere, *Ann. Geophys.* 1, 149-160.
- Arnold, F., 1980: Multi-ion complexes in the stratosphere-implications for trace gases and aerosol, *Nature*, 284, 610-611.
- , 1982: Ion nucleation-a potential source for stratospheric aerosols, *Nature*, 299, 134-137.
- and G. Hauck, 1985: Lower stratosphere trace gas detection using aircraft-borne chemical ionization mass spectrometry, *Nature*, 315, 307-309.
- , H. Heitmann, and K. Oberfrank, 1984: First composition measurements of positive ions in the upper troposphere, *Planet. Space Sci.*, 32, 1567-1576.
- , G. Knop, and H. Ziereis, 1986: Acetone measurements in the upper troposphere and lower stratosphere-implications for hydroxyl radical abundances, *Nature*, 321, 505-507.
- Bissell, M., M.C. Diamond, G.L. Ellman, A.P. Krueger, E.K. Orenberg, S.S.R.G. Sigel, M. Yost, and A.D. Moore, 1981: Air ion research, *Science*, 211, 1114-1115.
- Brasseur, G. and A. Chatel, 1983: Modelling of stratospheric ions: a first attempt, *Ann. Geophys.* 1, 173-185.
- , E. Arijs, A. De Rudder, D. Nevejans, and J. Ingels, 1983: Acetonitrile in the atmosphere, *Geophys. Res. Lett.*, 10, 725-728.
- Crutzen, P.J. and L.T. Gidel, 1983: A two-dimensional photochemical model of the atmosphere 2: The tropospheric budgets of the anthropogenic chlorocarbons CO, CH₄, CH₃Cl and the effect of various NO_x sources on tropospheric ozone, *J. Geophys. Res.*, 88, 6641-6661.
- Diamond, M.C., J.R. Connor, Jr., E.K. Orenberg, M. Bissell, M. Yost, and A. Krueger, 1980, Environmental influences on serotonin and cyclic nucleotides in rat cerebral cortex, *Science*, 210, 652-654.
- Eisele, F.L., 1983: Direct tropospheric ion sampling and mass identification, *International J. Mass Spectrometry and Ion Processes*, 54, 119-126.

- , 1986: Identification of tropospheric ions, *J. Geophys. Res.*, **91**, 7897-7906.
- and E.W. McDaniel, 1986: Mass spectrometric study of tropospheric ions in the northeastern and southwestern United States, *J. Geophys. Res.*, **91**, 5183-5188.
- Hauck, G. and F. Arnold, 1984: Improved positive-ion composition measurements in the upper troposphere and lower stratosphere and the detection of acetone, *Nature*, **311**, 547-550.
- Heitmann, H. and F. Arnold, 1983: Composition measurements of tropospheric ions, *Nature*, **306**, 747-751.
- Henschen, G. and F. Arnold, 1981: Extended positive ion composition measurements in the stratosphere-implications for neutral trace gases, *Geophys. Res. Lett.*, **8**, 999-1001.
- Hoell, J.M., C.N. Harward, B.S. Williams, 1980: Remote infrared heterodyne radiometer measurements of atmospheric ammonia profiles, *Geophys. Res. Lett.*, **7**, 313-316.
- Huebert, B.J. and A.L. Lazrus, 1978: Global tropospheric measurements of nitric acid vapor and particulate nitrate, *Geophys. Res. Lett.*, **5**, 577-580.
- 池辺幸正, 鈴木国弘, 1983: 硫酸エアロゾルの生成, *気象研究ノート*, **146**, 383-399.
- Ikebe, Y., M. Shimo, and M. Kawano, 1970: Measurements of the effective attachment coefficient between RaA ions and condensation nuclei, *PAGEOPH*, **83**, 131-141.
- 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**, 497-566.
- 川本洋人, 小川俊雄, 1983: 成層圏イオン移動度研究の重要性—中層大気観測計画(MAP)の断面—, *天気*, **30**, 181-192.
- , 1984: 成層圏イオン—最近の研究の進展—, *天気*, **31**, 713-726.
- Kawamoto, H. and T. Ogawa, 1984: A steady state model of negative ions in the lower stratosphere, *Planet. Space Sci.*, **32**, 1223-1233.
- and ———, 1985: Minor species of negative ions in the lower stratosphere, *Research Letters on Atmospheric Electricity*, **5**, 1-6.
- and ———, 1986: First model of negative ion composition in the troposphere, *Planet. Space Sci.*, **34**, in press.
- Keese, R.G. and A.W. Castleman, Jr., 1985: Ions and cluster ions: experimental studies and atmospheric observations, *J. Geophys. Res.*, **90**, 5885-5890.
- Kellogg, E.W., III, M.G. Yost, N. Barthakur, and A.P. Krueger, 1979: Superoxide involvement in the bactericidal effects of negative air ions on *Staphylococcus albus*, *Nature*, **281**, 400-401.
- Kley, D., J.W. Drummond, M. McFarland, and S.C. Liu, 1981: Tropospheric profiles of NO_x, *J. Geophys. Res.*, **86**, 3153-3161.
- Knop, G. and F. Arnold, 1985: Nitric acid vapour measurements in the troposphere and lower stratosphere by chemical ionization mass spectrometry, *Planet. Space Sci.*, **33**, 983-986.
- 児島 紘, 1983: エアロゾルの気象に与える影響—雲粒を通して与える影響—, *気象研究ノート*, **146**, 463-479.
- Krueger, A.P. and E.J. Reed, 1976: Biological impact of small air ions, *Science*, **193**: 1209-1213.
- 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.
- Malone, T.F. and J.G. Roederer (Eds.), 1985: *Global change*, Cambridge University Press.
- 三崎方郎, 1981: エアロゾルの挙動, *気象研究ノート*, **142**, 95-182.
- Nagato, K. and T. Ogawa, 1987: Atmospheric ion mobility spectra near the ground surface, to be published.
- Perkins, M.D. and F.L. Eisele, 1984: First mass spectrometric measurements of atmospheric ions at ground level, *J. Geophys. Res.*, **89**, 9649-9657.
- Schlager, H. and F. Arnold, 1986: Acetonitrile in the stratosphere—Unambiguous identification using fragment ion mass spectrometry, *Planet. Space Sci.*, **34**, to be published.
- Shimo, M., Y. Ikebe, T. Nakayama, and M. Kawano, 1972: Measurement of small ions and condensation nuclei over the sea near the land, *PAGEOPH*, **100**, 109-122.
- Singh, N., J. Rai, and N.C. Varshneya, 1985: The effect of ions on cloud condensation and ice nucleation, *Ann. Geophys.*, **3**, 343-350.
- Snider, J.R. and G.A. Dawson, 1984: Surface acetonitrile near Tucson, Arizona, *Geophys. Res. Lett.*, **11**, 241-242.
- Tributsch, H., 1978 a: Wenn die Schlangen erwachen—mysteriöse Erdbebenvorzeichen, *Deutsche Verlags Anstalt, Stuttgart* (渡辺正訳, 1985: 動物は地震を予知する, 朝日新聞社).
- , 1978 b: Do aerosol anomalies precede earthquakes? *Nature*, **276**, 606-608.
- Viggiano, A.A., R.A. Perry, D.L. Albritton, E.E. Ferguson, and F.C. Fehsenfeld, 1982:

Stratospheric negative-ion reaction rate with H_2SO_4 , J. Geophys. Res., 87, 7340-7342.
Ziereis, H. and F. Arnold, 1986: Gaseous am-

monia and ammonium ions in the free troposphere, Nature, 321, 503-505.

関西支部昭和61年度第4回例会講演募集のお知らせ

標記例会を下記のとおり開催しますのでご応募ください。

記

日時：昭和62年3月16日(月) 13:00~17:00

場所：大阪管区気象台 7階会議室

テーマ：産業と気象

申込締切：昭和62年2月14日(土)

原稿締切：昭和62年2月24日(火)

申込方法

発表者名、題目、所属、スライド・OHPの使用の有無を記入して下さい。

申込先：〒540 大阪市東区法円坂町 6-25

大阪合同庁舎第2号館大阪管区気象台内
日本気象学会関西支部事務局

月例会「長期予報と大気大循環」のお知らせ

日時：1987年 2月23日(月) 13:30~17:30

場所：気象庁 第一会議室(5階)

講演：

1. 森永由紀 2. 林 久美・河原幹雄

3. 千葉 長 4. 久保木光熙 5. 片山 昭

問合せ先：気象庁長期予報課 重久陽亮

京都大学超高層電波研究センター共同利用研究の公募のお知らせ

当センターでは、現在昭和62年度前期(62年4月~62年9月)の共同利用研究課題を公募中です。

共同利用研究の中心的設備となる MU レーダは我国最初の中層・超高層大気観測用 VHF 帯大型レーダーです。また、他に共同利用に供される設備としてはアイオノゾンデ、二周波レーダー、ラジオゾンデ等があります。

利用を希望される方は、下記に御問い合わせ下さい。締切りは昭和62年2月16日です。

〒611 京都府宇治市五ヶ庄

京都大学超高層電波研究センター事務室

TEL. 0774-32-3111

(内線 3330)