

微量気体の対流圏化学*

秋 元 肇**

1. はじめに

「大気化学 (Atmospheric Chemistry)」が大気物理と並ぶ一般的な概念として大気科学者の間で意識されるようになってから、まだ 10 年にも満たない。もちろんそれまでも気象学の一分野として、特に硫黄酸化物の長距離輸送、降水の化学成分など、大気中の化学種に着目した研究は古くから行われてはいた。例えば「酸性雨 (Acid Rain)」という言葉が初めて用いられたとされる前世紀のアンガス・スミスの著書(1)のタイトルには「Chemical Climatology」という用語が現れており、その後も「Air Chemistry」という用語が、大気成分に着目した研究分野で、地球化学者を含めてしばしば用いられてきた。しかし、これら今では余り使われなくなった言葉と最近の「大気化学」の間にはかなりの概念的な違いがあるように思われる。

従来の気象学の枠組みの中では、特に対流圏での微量化学種はトレーサーとして、受け身的に扱われることが多かった。これに対して「大気化学」では大気中の微量成分が、地球の放射バランスを決定し、雲の生成を支配し、オゾン層を変動させることによって成層圏気温を変化させるなど、大気の力学過程の駆動に能動的にかかわっていることが強く意識されている。このような見方が生まれってきたきっかけは、地球環境問題への関心の高まりの中で、人間活動が直接変化させているのが、大気中の微量化学成分であるという現実に向うところが大きい。

大気中の微量化学成分の時間的・空間的変動は、陸域・海洋を含む地球システムの中での物質循環過程の一側面であり、「大気化学」はそのような普遍性を獲得すると同時に、従来の大気科学、地球化学、物理化学、陸域・海洋生態学といった多くの既成の学問領域の知識を必要とする、極めて学際性の強い研究領域となっ

ている。「学ぶことが多すぎる」のが「大気化学」の学問領域としての困難さとも言える。

本稿ではメタン、オゾン、OH ラジカルなどを中心に、微量気体の対流圏化学について、この 10 年間の知見を概観する。

2. 教科書・参考書 (大気化学一般)

大気化学は上に述べたような理由から、学問領域としての確定が必ずしもなされていないので、「Atmospheric Chemistry」または「Chemistry of Atmosphere」と題された書物も、その扱われている範囲・内容はさまざまである。地球システムの中での物質循環という視点を明確に、大気の化学を詳説した教科書としては、Warneck による 2 が最も優れており、気象学を学ぶ研究者も座右に置くことを薦める。3, 4, 5 も 2 と同じく物理化学者によって書かれた教科書である。3 は一部対流圏化学を含み、最近の地球環境問題への目配りがなされているが、全体的には成層圏より上層の大気、惑星大気中の化学反応過程が中心である。

4 は大気汚染に関連した対流圏化学に詳しい。5 は「Atmospheric Chemistry」という題の下に刊行された初めての教科書であり、3 に近い内容をカバーしているが、15 年以上前の出版であり、現在の興味とは中心が多少ずれている。6 は地域的大気汚染の化学的・物理的過程を扱っており、エアロゾルについての記述が特に詳しい。

和書では大気化学の教科書・参考書は極めて少ないが、最近小川による 7 が刊行され、気象学を学ぶものにとっては非常に有用である。また 8 は日本化学会編による総説集であるが、大部分が対流圏化学に費やされており、最近の話題が参考文献とともに要領良くまとめられている。

また地球環境変動の立場から、大気組成の変化とそのプロセスに焦点を当てたモノグラフとして 9 が興味深い。さらに最近では IPCC (気候変動に関する政府間パネル) が、地球温暖化問題に関連する対流圏大気化

* Tropospheric Chemistry of Trace Gases.

** Hajime Akimoto, 東京大学先端科学技術研究センター.

学を幅広くレビューし、最新の情報を取りまとめている (10, 11).

3. メタン

対流圏メタンの濃度増加が 10 年ほど前に Rasmus-senn と Khalil (12) によって初めて示唆されて以来、彼ら自身の外、Blake と Rowland (13), Steele ら (14) によって全球にわたる系統的な測定がなされ、今ではメタンの濃度増加は間違いのない事実となっている。またこれらとは独立に氷床コア中の空気分析からメタンの増加が二酸化炭素と同様に産業革命以来のものであり、それ以前に比べて現在では濃度が二倍以上になっていることが実証された (15, 16)。メタンは大気圏での放射収支、及び大気化学反応に深くかかわっており、その増加は地球温暖化、及びオゾンをはじめとする多くの微量成分気体の大気循環の観点から注目されている。

ところがメタン濃度の増加原因については、まだ明確には明らかにされていない。その理由はメタンの全球的収支 (ソース・シンク) が十分にわかっておらず、それらの各々がどのような時間変化をしているかが解明されていないためである。メタンのグローバル収支に関しては、Cicerone と Oremland (17) による研究を始めいくつかの報告がなされているが、その発生源は水田・家畜・廃棄物処理・天然ガスのリーク・湿原・湖沼など多岐にわたり、その放出量の定量化が容易でないものが多い。それぞれの発生源からの放出量の見積りに関する最新のデータは IPCC レポート (11) にまとめられている。一方メタンのシンクとしては一部、土壌による吸収がある他は、大気中の OH との反応によるものが主である。最近 OH+CH₄ の反応速度定数が以前より小さな値が報告され (18)、その分総シンク量の見積りが小さくなり、これに伴って全球放出量の見積りも下方修正された。メタンの増加率については 1980 年代の前半は約 0.8-1% とされていたが、最近増加率が低下していること、また増加量は一定ではなく年によってかなり変動していることが分かってきた (19, 20)。増加率の低下原因については、人為発生源からの放出量の低下、OH ラジカル濃度の増加によるシンク量の増加などが推論されているが、まだ明確な結論は得られていない。

メタンの全球分布については上記のようなメタンの発生源別の放出量分布をもとに、OH ラジカルの分布を用いた三次元トレーサー輸送モデルによる推定がな

され、これに基づいたソース・シンクの議論がなされている (21, 22)。

4. オゾン

オゾンもまた他の多くの微量成分と同様に、対流圏内でその濃度が増加していることが報告されている。ヨーロッパの清浄地域で 1950 年代の半ばから、1970 年の半ばまでの 20 年間にわたって、地表オゾンが顕著に増加していることを初めて指摘したのは Warmbt (23) の論文であったが、その後この事実はオゾンゾンデのデータなどで確かめられている (24, 25)。しかし対流圏オゾンはその大気寿命がそれほど長くないことから、その分布やトレンドには大きな地域特性が見られ、Tiao ら (26) の解析では地表付近のオゾンの年間増加率は、地域により負の値から正の値までばらついており、また経年的にもその増加率は一律でないことが指摘されている (27)。アジアにおけるデータは少ないが、日本でのオゾンゾンデのデータは、1970-1990 年の 20 年間にわたり地表付近のオゾンが年間約 2% の増加を示している (28)。一方、19 世紀後半のヨーロッパにおけるオゾン濃度は現在の半分以下であったことが明らかにされている (29, 30)。これらのことから、対流圏オゾンが前世紀以来北半球の中高緯度で著しい増加を示していることは間違いのないが、最近の正確なトレンド、及びその地域的特性についてはその解明はまだ十分なされていない。増加原因についても人為起源窒素酸化物の影響などが議論されてはいる (31) が、定量的な解明はまだなされていない。

対流圏オゾンのソース・シンクについては、歴史的にはオゾンは成層圏からの侵入によって供給され、地表面での破壊で消失される過程が主であると当初考えられていたが、1970 年の中頃より対流圏内部での光化学的生成・破壊が前者に匹敵する重要な過程であることが次第に明らかにされ (32)、1980 年の前半には光化学生成理論を含む対流圏オゾンの基本的描像についてはほぼ確立された。こうした対流圏オゾンのソース・シンクに関しては 2, 8 の相当する章、および Crutzen (33) などに簡潔にまとめられている。対流圏オゾンの光化学理論によれば、オゾンの生成には窒素酸化物、炭化水素、一酸化炭素などが重要であるが、特にバックグランド大気中では窒素酸化物濃度が約 20 ppt を越えると、光化学連鎖反応はネットのオゾン生成に働き、これ以下ではオゾン消失に働くとされている (33)。窒素酸化物濃度がこれより高いときには、メタンと一

酸化炭素が主としてバックグラウンドオゾンの生成に与かる。実際バイオマスバーニング（植物体の燃焼：焼畑、山火事等）などによる窒素酸化物、一酸化炭素の放出は、熱帯域でのオゾン生成に重要な影響を与えていることが分かっている(34, 35)。北半球中高緯度帯では、化石燃料燃焼による人為起源窒素酸化物、非メタン炭化水素が自然起源炭化水素と共にオゾン生成の主な原因となっており、多くの観測結果のモデル解析がなされている(36, 37)。対流圏オゾンの全球分布については、最近衛星データを利用した解析がなされつつあり(38)、モデルの方でも大気大循環モデルと光化学反応を組合せた解析がなされている(39)。

対流圏オゾンテーマとしたシンポジウム論文集としては 40, 41 が単行本として刊行されており、また最近のオゾンシンポジウムのプロシーディングス 42 にも多くの論文が掲載されている。

5. OH ラジカル

OH ラジカルは対流圏化学における連鎖反応のキャリアとして最も重要な役割を演じている活性種であり、メタンを始めとする多くの微量成分の大気中での平均寿命は、OH との反応による消失時間で決まっている。またオゾンの光化学的生成速度を制御しているのも OH である。このような対流圏光化学反応の基本的な描像が明らかになったのは 1970 年代の初期であるが、そうした反応システムを概観した論文として、Logan ら(43)のレビューがある。

OH の全球平均濃度を推定することは、メタンなどの温室効果気体や HCFC など成層圏オゾン変動の前駆体物質の濃度の将来予測をする上で極めて重要である。この目的のために用いられている手法としては、その放出量が比較的正確に分かっており、かつその大気中でのシンクが OH との反応に限定されると考えてよいような人為起源物質の濃度変化から求める方法がある。このような手法の試みは 1970 年代の後半からなされているが、現在では 1, 1, 1-トリクロロエタン (CH_3CCl_3 , メチルクロロホルム) が主として用いられ、解析法も全球濃度分布、季節変動などを考慮したものとなっている(44)。但し、この方法で求められた OH の濃度の絶対値は、メチルクロロホルムが大気中で消失する過程が OH との反応だけであるという仮定、その絶対反応速度定数、大気中における輸送過程の取扱いなどに依存する。一方、OH の全球三次元分布の推定が、 H_2O , CO , O_3 , CH_4 , NO_x 濃度分布の

仮定に基づいたトレーサー輸送モデルの計算によってなされており、この結果を用いて逆に CH_3CCl_3 の全球分布、季節変動の推定がなされ、上の手法との比較の議論がなされるようになった(45)。

大気中における OH の直接測定については、1970 年代中頃からレーザー誘起蛍光法を用いた試みがなされてきたが、対流圏での測定においては長い間オゾンによる干渉などの測定誤差の問題を克服できずにきた。その改良は 1980 年代を通じて徐々になされ、最近では以前に比べ格段の進歩が見られている(46)。これに対し長光路レーザー吸収法を用いた OH の測定法が、1980 年代の後半に開発され(47)、この方法もさらに改良されて最近の観測に利用されている(48)。またこれらに比較してさらに感度を向上させたイオン-分子反応を利用した方法が最近開発され(49)、対流圏における OH の観測は今後新しい時代に入るものと思われる。

近年の人為起源微量気体の濃度増加が OH 濃度変動に与える影響については、いくつかのモデル計算がなされており、例えばメタンや一酸化炭素の濃度増加は、 NO_x の放出が増加しない場合には OH の濃度の減少をもたらすが、 NO_x の放出量の増加を伴う場合には逆に OH 濃度を増加させることが予測されている(50, 51)。上記の方法で求められた OH の全球平均濃度は、1978 年から 1990 年の 12 年間にわたって、年間 $1.0 \pm 0.8\%$ の速度で増加していると報告されている(44)。しかしこうした対流圏化学変動の全体像はまだ十分明らかにされておらず、今後大気大循環モデルに各種微量成分の放出シナリオ、光化学反応モデルを組み込んだ解析がなされることが期待されている。

6. おわりに

本稿では紙面の制約もあり、微量成分のうちでも限られたものにしか焦点を当てられなかったが、ここで取り上げたもの以外にも窒素酸化物、一酸化炭素、硫黄化合物など地球環境変動に深く関わっている大気化学成分は数多くある。これらについては最初に挙げた Warneck の教科書(2)などを参照していただきたい。

参考文献

- 1) Smith, R. A., 1872: Air and Rain: The Beginning of a Chemical Climatology. Longmans, Green, London.
- 2) Warneck, P., 1988: Chemistry of the Natural Atmosphere. Academic Press, 753pp.

- 3) Wayne, R. P., 1985 : Chemistry of Atmospheres. Clarendon Press, 361pp.
- 4) Finlayson-Pitts, B. J. and J. N. Pitts Jr., 1986 : Atmospheric Chemistry : Fundamentals and Experimental Techniques. John Wiley & Sons, 1098pp.
- 5) Heicklen, J., 1976 : Atmospheric Chemistry. Academic Press, 406pp.
- 6) Seinfeld, J. H., 1986 : Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution. John Wiley & Sons, 738pp.
- 7) 小川利紘, 1991 : 大気の物理化学. 東京堂出版, 224pp.
- 8) 日本化学会編, 1990 : 大気の化学, 季刊化学総説 No. 10, 学会出版センター, 208pp.
- 9) Rowland, F. S. and I. S. A. Isaksen, 1988 : The Changing Atmosphere. John Wiley & Sons, 281pp.
- 10) WMO/UNEP-IPCC, 1990 : Climate Change. The IPCC Scientific Assessment. Cambridge University Press, 364pp.
- 11) WMO/UNEP-IPCC, 1992 : Climate Change 1992. The Supplement Report to the IPCC Scientific Assessment. Cambridge University Press, 200pp.
- 12) Rasmussen, R. A. and M. A. K. Khalil, 1981 : Atmospheric methane (CH₄) : trends and seasonal cycles. J. Geophys. Res., 86, 9826-9832.
- 13) Blake, D. R. and F. S. Rowland, 1988 : Continuing worldwide increase in tropospheric methane. 1978-1987, Science, 239, 1129-1131.
- 14) Steel, L. P. *et al.*, 1987 : The global distribution of methane in the troposphere. J. Atmos. Chem., 5, 125-171.
- 15) Stauffer *et al.*, 1985 : Increase of atmospheric methane recorded in antarctic ice core. Science, 229, 1386-1388.
- 16) Rasmussen, R. A. and M. A. K. Khalil, 1984 : Atmospheric methane in the recent and ancient atmospheres : concentrations, trends, and inter-hemispheric gradient. J. Geophys. Res., 89, 11599-11605.
- 17) Cicerone R. J. and R. S. Oremland, 1988 : Biogeochemical aspects of atmospheric methane. Global Biogeochem. Cycles, 2, 299-327.
- 18) Vaghjiani, G. L. and A. R. Ravishankara, 1991 : New Measurement of the rate coefficient for the reaction of OH with methane. Nature, 350, 406-409.
- 19) Khalil, M. A. K. and R. A. Rasmussen, 1990 : Atmospheric methane : Recent global trends. Environ. Sci. Technol., 24, 549-553.
- 20) Steele, L. P. *et al.*, 1992 : Slowing down of the global accumulation of atmospheric methane during the 1980s. Nature, 358, 313-316.
- 21) Fung, I. *et al.*, 1991 : Three-dimensional model synthesis of the global methane cycle. J. Geophys. Res., 96, 13033-13065.
- 22) Taylor, J. A. *et al.*, 1991 : A study of the sources and sinks of methane and methyl chloroform using a global three-dimensional Lagrangian tropospheric tracer transport model. J. Geophys. Res., 96, 3013-3044.
- 23) Warmbt, V. W., 1979 : Ergebnisse langjahriger Messungen des bodennahen Ozons in der DDR. Z. Met., 29, 24-31.
- 24) Angell, J. K. and J. Korshover, 1983 : Global variation in total ozone and layer-mean ozone : an update through 1981. J. Clin. Appl. Meteorol., 22, 1611-1627.
- 25) Logan, J. A. : Tropospheric ozone : seasonal behavior, trends, and anthropogenic influence. J. Geophys. Res., 90, 10463-10482.
- 26) Tiao, G. C. *et al.*, 1986 : A statistical trend analysis of ozonesonde data. J. Geophys. Res., 91, 13121-13136.
- 27) Low, P. S., T. D. Davies, P. M. Kelly and G. Farmer, 1990 : Trends in surface ozone at Hohenpeissenberg and Arkona. J. Geophys. Res., 95, 22441-22453.
- 28) Akimoto H., H. Nakane, and Y. Matsumoto, 1991 : Tropospheric ozone trend at selected sites in Japan, in the Abstract of "The Chemistry of the Atmosphere : Its Impact on Global Change". CHEMRAWN VII, Dec. 1991, Baltimore, MD.
- 29) Volts A. and D. Kley, 1988 : Evaluation of the Montsouris series of ozone measurements made in the nineteenth century. Nature, 332, 240-242.
- 30) Bojkov, R. D., 1986 : Surface ozone during the second half of the nineteenth century. J. Clim. Appl. Meteorol., 25, 345-352.
- 31) Dignon. J. and S. Hameed, 1985 : Model investigation of the impact of increases in tropospheric NO_x emissions between 1967 and 1980 on tropospheric ozone. J. Atmos. Chem., 3, 491-506.
- 32) Fishman. J., S. Solomon, and P. Crutzen 1979 : Observational and theoretical evidence in support of a significant in-situ photochemical source of tropospheric ozone. Tellus, 31, 432-446.
- 33) Crutzen, P., 1988 : Tropospheric ozone : an overview, in "Tropospheric Ozone", I. S. A. Isaksen Ed. Reidel Publishing Co., pp. 3-32.
- 34) Kirchhoff, V. M. J. H., A. W. Setzer, and M. C. Pereira, 1989 : Biomass burning in Amazonia : seasonal effects on atmospheric O₃ and CO. Geophysical Research Lett., 16, 469-472.
- 35) Jacob, D. J. and S. C. Wofsy, 1988 : Photochemistry of biogenic emissions over the Amazonian forest. J. Geophys. Res., 93, 1477-1486.
- 36) Liu S. C. *et al.*, 1987 : Ozone production in the rural troposphere and the implications for

- regional and global ozone distributions. *J. Geophys. Res.*, 92, 4191-4207.
- 37) Fishman J., F. M. Vukovich and E. V. Browell, 1985 : The photochemistry of synoptic-scale ozone synthesis : implications for the global tropospheric ozone budget. *J. Atmos. Chem.*, 3, 299-300.
- 38) Fishman, J. *et al.*, 1990 : Distribution of tropospheric ozone determined from satellite data. *J. Geophys. Res.*, 95, 3599-3617.
- 39) Levy II., H. *et al.*, 1990 : Tropospheric ozone : the role of transport. *J. Geophys. Res.* 90, 3753-3772.
- 40) Whitten, R. C. and S. S. Prasad Ed., 1985 : Ozone in the Free Atmosphere. Van Nostrand Reinhold, 320pp.
- 41) Isaksen, I. S. A. Ed., 1988 : Tropospheric Ozone. Reidel Publishing Co., 425pp.
- 42) Bojkov. R. D. and P. Fabian Ed., 1989 : Ozone in the Atmosphere. Proceedings of the Quadrennial Ozone Symposium 1988. A. Deepak Publishing, 822pp.
- 43) Logan, J. A. *et al.*, 1981 : Tropospheric chemistry : a global perspective. *J. Geophys. Res.*, 86, 7210-7254.
- 44) Prinn R. *et al.*, 1992 : Global average concentration and trend of hydroxyl radicals deduced from ALE/GAGE trichloroethane (methyl chloroform) data for 1978-1990. *J. Geophys. Res.*, 97, 2445-2461.
- 45) Spivakovsky, C. M. *et al.*, 1990 : Tropospheric OH in a three dimensional chemical tracer model : an assessment based on observations of CH_3CCL_3 . *J. Geophys. Res.*, 95, 18441-18471.
- 46) Chan, C. Y. *et al.*, 1990 : Third-generation FAGE instrument for tropospheric hydroxyl radical measurement. *J. Geophys. Res.*, 95, 18569-18576.
- 47) Platt, U. *et al.* 1988 : New tropospheric OH measurements. *J. Geophys. Res.*, 93, 5159-5166.
- 48) Mount. G. H., 1992 : The measurement of tropospheric OH by long path absorption 1. instrumentation. *J. Geophys. Res.*, 97, 2427-2444.
- 49) Eisele, F. L. and D. J. Tanner, 1991 : Ion-assisted tropospheric OH measurements. *J. Geophys. Res.*, 96, 9295-9308.
- 50) Levine, J. S. *et al.*, 1985 : The photochemistry of methane and carbon monoxide in the troposphere in 1950 and 1985. *Nature*, 318, 254-257.
- 51) Thompson, A. and R. J. Cicerone, 1986 : Possible perturbation to atmospheric CO , CH_4 and OH . *J. Geophys. Res.*, 91, 10853-10864.

日本水文科学会春季学術大会開催のお知らせ

日時：1993年6月19日（土）—20日（日）

場所：立正大学大崎校舎

東京都品川区大橋4-2-16

（山の手線五反田駅または大崎駅下車徒歩約10分）

参加費：1000円（一般）、500円（学生）

予稿集代：1500円

問い合わせ先：日本水文科学会庶務委員長 嶋田純

〒305 つくば市天王台1-1-1

筑波大学水理実験センター

電話 0298-53-2534

Fax 0298-53-2530
