Ma-002 会場：C409 時間：6月8日　13:15-13:30

亜熱帯海洋大気における非メタン炭化水素の挙動

Nonmethane hydrocarbons in the subtropical marine atmosphere

 # 斉藤　拓也 [1]，河村　公隆 [1]，中塚　武 [2]

Takuya Saito [1], Kimitaka Kawamura [2], Takeshi Nakatsuka [3]

[1] 北大・低温研，[2] 北大・低温

[1] Low Temperature Sci., Hokkaido Univ, [2] Institute of Low Temp. Sci., Hokkaido Univ., [3] Inst. Low Tem. Sci., Hokkaido Univ.

1998年の7月から8月にかけて、ハワイ諸島のオワフ島において非メタン炭化水素（NMHCs）の集中観測を行った。観測を開始した7月23日からしばらくの間、アルカンは0.01-0.1 ppbという海洋性の大気特有の非常に低い濃度を示したが、その後それらの濃度は上昇し、8月1日にピークを示した。供給源および除去源の指標であるブタンの異性体およびプロパンからは、8月1日の濃度のピークが海洋へのガソリンの流出によること、およびそれらの分解が主にOHラジカルによって行われていることが示唆された。

先進国における活発な人間活動が大量の大気汚染物質を排出し、周辺の大気環境に影響を与えていることは広く認識されている。大気中に存在するガス状炭化水素の総称である非メタン炭化水素（NMHCs）はそのような大気汚染物質の一つである。NMHCsは大気中に非常に低い濃度レベル（ppt-ppb）で存在するが、OHラジカルやハロゲン原子などの酸化剤に対して非常に高い反応性を持つため、それらの酸化剤の寿命を決定する要因となる。また、この分解過程により対流圏オゾンや有機エアロゾルなどを二次的に生成する前駆体として作用するため、対流圏大気化学において重要な役割を果たしている。このような重要性を持つNMHCsは、供給源に近い都市部などの陸上大気中で観測されてきたが、これらを含んだ気塊は供給源地域から遠く離れた海洋上まで輸送されることが明らかにされつつある。しかしながら、海洋大気中におけるNMHCsの観測例は少なく、それらが酸化剤に分解されながら長距離輸送される過程やそこから二次的に生成される化合物についての情報はほとんど得られていない。今回我々は、比較的清浄な大気に覆われていることが予想される熱帯の海洋上で観測を行ったが、観測を開始する直前に汚染物質（ジェット燃料）が風上に位置する海域に流出するという事故に見舞われた。そこで、大気の酸化能力が高い熱帯海洋大気に汚染物質が散布された時のNMHCsの濃度レベルとその挙動およびそれらの分解過程を担っている酸化剤が何であるのか（OH or ハロゲン）を明らかにすることを目的とした。

観測は1998年の7/23から8/12にかけて、南東貿易風の卓越するハワイ諸島オワフ島の南東で行った。大気試料は海岸に設置された高さ約20mのタワーの頂上から連続的に採取された。大気試料はそのままテフロンラインを通ってタワーの下のコンテナラボに導入され、試料中のNMHCsのみを吸着剤に濃縮した後、ガスクロマトグラフでそれらの測定を行った。なお、２時間に1試料の間隔で試料を採取し、計200試料の分析を行った。

測定されたNMHCsのうちプロパンが最も高い平均濃度を示した。プロパンの濃度は観測を開始した7月23日から7月29日にかけて、0.1-0.2ppbという海洋大気に特有な低い濃度を示した。同じ時期、ブタン、ペンタンおよびプロピレンもやはり海洋大気特有の低い濃度を示した。その後、プロパンの濃度は徐々に上昇し、8月1日に濃度のピーク（3ppb）を示した。同様な濃度のピークはブタンとペンタンについても見られたが、これらの濃度は8月1日に急激に高くなった。ピーク時におけるこれらの化合物の濃度は都市大気中のそれらに匹敵する程であった。そこで、比較的清浄な大気に覆われていた7月下旬と濃度のピークが見られた8月1日のそれぞれの気塊の起源と組成の違いを検討した。供給源の指標として用いることのできるブタンの異性体比は7月23日から徐々に減少し、8月1日に最も小さな値を示した。更に7月下旬のこの比はこれらの化合物が排ガス起源であることを示唆したが、8月1日の値は揮発したガソリンの値とよく一致した。同様な検討を、ブタンとプロパンの比でも行った。その結果、プロパンの濃度が増加し始めた7月29日を境にその比が大きく変化（減少）した。しかしながら、このブタン/プロパン比は供給源と除去源の両方の過程に影響を受けるため、この比の変化が供給源と除去源のどちらによってなされているかが明らかにできない。そこで次に、これらの化合物の分解を担っている酸化剤について検討を行

った。ブタンの異性体とプロパンの比から得られる直線の傾きが酸化剤の種類に特有な値を示すことから、この傾きをOHラジカルとCl原子の2つの酸化剤の理論的な傾きと比較した。その結果、NMHCsの酸化分解を行っていたのはCl原子ではなくOHラジカルであることが示唆された。これは、観測を行った亜熱帯海洋大気における高い湿度と日射量がOHラジカルの生成を促し、酸性物質と海塩粒子との反応を必要とするCl原子の生成を上回っていたためであると考えられた。ブタン/プロパン比はOHラジカルとの反応では徐々に減少することが予想されるため、ブタン/プロパン比に見られた大きな変化はOHラジカルとの反応では説明できない。このため7月29日からのプロパン濃度の上昇は、供給源が排ガスからガソリンの揮発に変化したためであることが示唆された。