

大気中の臭化メチルおよび窒化メチル、  
ヨウ化メチル等の濃度測定に関する研究

須藤 益人

①

学 位 論 文

大気中の臭化メチルおよび塩化メチル、  
ヨウ化メチル等の濃度測定に関する研究

平成8年12月博士（理学）申請

東京大学大学院理学系研究科  
化学専攻

須藤 重人

大気中の臭化メチルおよび塩化メチル、  
ヨウ化メチル等の濃度測定に関する研究

卷出研究室  
須藤 重人

# 目次

図表目録 .....	4
第1章 序 .....	7
1-1 臭化メチルと塩化メチル及びヨウ化メチルについて .....	7
1-2 CH <sub>3</sub> Brの性質等 .....	8
1-2-1 特性と性質 .....	8
1-2-2 農薬としてのCH <sub>3</sub> Br .....	10
1-2-3 CH <sub>3</sub> Brに替わる技術について .....	12
1-2-4 CH <sub>3</sub> Brの使用状況 (メチルプロマイド工業会, 文献4より) .....	13
1-2-5 世界におけるCH <sub>3</sub> Brの使用状況 .....	15
1-2-6 CH <sub>3</sub> Brと成層圏オゾン .....	17
1-2-7 CH <sub>3</sub> Brの国際的な規制 .....	20
1-3 CH <sub>3</sub> Brの大気中濃度に関する報告例 .....	22
1-4 成層圏におけるCH <sub>3</sub> Br .....	25
1-4-1 成層圏におけるCH <sub>3</sub> Brの光解離 .....	25
1-4-2 CH <sub>3</sub> Brのオゾン層破壊反応過程 .....	25
1-5 大気中のハロゲン化メチルの発生源 .....	31
1-5-1 CH <sub>3</sub> Brの生成および消滅過程 .....	31
1-5-2 CH <sub>3</sub> ClおよびCH <sub>3</sub> Iの生成および消滅過程 .....	32
1-6 大気中のハロゲンラジカルの放出源 .....	35
1-7 本研究の趣旨 .....	36
第2章 実験方法 .....	37
2-1 測定方法 .....	37
2-2 濃度校正 .....	40
第3章 測定方法の開発 .....	42
3-1 分離方法 .....	42
3-1-1 2段階分離 .....	42
3-1-2 前段・後段ともに恒温の条件での分離 .....	43
3-1-3 昇温クロマトグラム .....	47
3-1-4 2本カラム .....	47
3-1-5 ECD感度の安定化 .....	47

3-2	検出感度 .....	49
3-3	妨害成分 .....	53
3-4	試料導入の際のロスを最大限に防ぐ方法 .....	55
3-5	直線性 .....	56
3-6	試料保存に関わる問題 .....	58
3-7	他の測定方法との比較 .....	61
3-8	ハロゲン化メチル以外の化学種の分析法 .....	66
3-9	第3章のまとめ .....	72
第4章	大気中の臭化メチル、塩化メチル及びヨウ化メチル等の濃度測定結果ならびに、 分布、変動及び挙動 .....	73
4-1	試料採取と濃度測定 .....	73
4-2	北海道における測定結果 .....	74
4-2-1	CH <sub>3</sub> Br .....	77
4-2-2	CH <sub>3</sub> Cl 及び CH <sub>3</sub> I .....	77
4-2-3	CFC 類 .....	84
4-2-4	N <sub>2</sub> O 及び SF <sub>6</sub> .....	91
4-3	南極昭和基地における測定 .....	95
4-4	鉛直分布 .....	97
4-5	房総半島太平洋海岸域での大気試料 .....	100
4-6	東京都心部における CH <sub>3</sub> Br、CH <sub>3</sub> Cl、CH <sub>3</sub> I の濃度変動 .....	109
4-7	第4章のまとめ .....	125
第5章	まとめ .....	128
参考文献	.....	129
謝辞	.....	133

## 図表目録

	掲載ページ
第1章 序	
図 1-1 成層圏における高度別太陽光分布	27
図 1-2 CH <sub>3</sub> Br の紫外光吸収スペクトル	28
図 1-3 成層圏における Br 原子を中心とした反応サイクル	29
表 1-1 各種薬剤の土壤燻蒸への適用の効果一覧表	11
表 1-2 検疫用燻蒸の登録内容	13
表 1-3 土壤燻蒸用の登録内容	14
表 1-4 CH <sub>3</sub> Br の地域別出荷量	15
表 1-5 全球における用途別出荷数量	16
表 1-6 モントリオール議定書第7回締約国会議に基づく CH <sub>3</sub> Br の規制スケジュール	19
表 1-7 大気中 CH <sub>3</sub> Br 濃度に関する報告例	24
表 1-8 ハロゲン化メチルによる成層圏オゾン破壊	30
表 1-9 CH <sub>3</sub> Br の大気中への放出量	34
第2章 分析方法	
図 2-1 分析装置図	39
第3章 測定方法の開発	
3-1 分離方法	
図 3-1-1 CH <sub>3</sub> Br、CFC-11 及び CFC-114a の Porapak Q 充填カラムにおける保持時間	45
図 3-1-2 Porapak Q 中における CH <sub>3</sub> Br、CFC-114a、CFC-11 のカラム内進行速度	46
図 3-1-3 前段カラム (Porapak Q) の昇温最高温度とクロマトグラムの変化	47
図 3-1-4 バックグラウンド大気中の微量成分のクロマトグラム	48
3-2 検出感度	
図 3-2-1 各成分の ECD 感度と検出器温度の関係	51
図 3-2-2 CH <sub>3</sub> Br および CFC 類の ECD 感度とキャリアーガスへの O <sub>2</sub> 添加	52
表 3-2-1 ハロゲン化メチル等の ECD ピーク面積	50
3-3 妨害成分	
図 3-3-1 Porapak Q 分離カラムコンディショニング (焼出し) の有無により各化合物の測定時における ECD 感度に与える変動の大きさ	54
3-4 試料導入効率	

3-5	直線性	
	図 3-5-1	ECD における $\text{CH}_3\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ 及び CFC 類の試料導入手量とピーク面積の関係
		57
3-6	試料保存に関わる問題	
	図 3-6-1	保存大気試料（北海道で採取）の分析結果
		59
	図 3-6-2	保存容器中のハロゲン化メチルの濃度変化
		60
3-7	他の測定例との比較	
	表 3-7-1	各研究グループによる大気中ハロゲン化メチル測定法の比較
		64
	表 3-7-2	ハロゲン化メチルの濃度測定における分離測定法の比較
		65
3-8	ハロゲン化メチル以外の化学種の分析法	
	図 3-8-1	$\text{N}_2$ キャリヤーガスにおける $\text{N}_2\text{O}$ の ECD 感度に及ぼすカラム温度とメタン添加の影響
		69
	図 3-8-2	$\text{N}_2\text{O}$ と $\text{CO}_2$ の ECD 検出感度の温度依存性
		70
	表 3-8-1	本研究で測定を試みた化学種
		68
	表 3-8-2	大気中微量成分濃度の測定精度
		71
3-9	第 3 章のまとめ	
第 4 章 大気中臭化メチル及び塩化メチル、ヨウ化メチルの測定		
4-1	試料採取と濃度測定	
4-2	北海道大気分析	
	図 4-2-1	北海道における試料採取地
		75
	図 4-2-2	北海道における大気中臭化メチルの濃度測定結果
		79
	図 4-2-3	北海道における大気中塩化メチルの濃度測定結果
		80
	図 4-2-4	北海道における大気中ヨウ化メチルの濃度測定結果
		81
	図 4-2-5	北海道において 1996 年 1~3 月に観測された大気中のハロゲン化メチル濃度の相関 ( $\text{CH}_3\text{Br}$ と $\text{CH}_3\text{Cl}$ )
		82
	図 4-2-6	北海道において 1996 年 1~3 月に観測された大気中のハロゲン化メチル濃度の相関 ( $\text{CH}_3\text{Br}$ と $\text{CH}_3\text{I}$ )
		83
	図 4-2-7	北海道における大気中 CFC-11 の濃度測定結果
		85
	図 4-2-8	北海道における大気中 CFC-12 の濃度測定結果
		86
	図 4-2-9	北海道における大気中 CFC-113 の濃度測定結果
		87
	図 4-2-10	北海道における大気中 $\text{CH}_3\text{Br}$ と CFC-11 の濃度相関
		88
	図 4-2-11	北海道における大気中 $\text{CH}_3\text{Br}$ と CFC-12 の濃度相関
		89
	図 4-2-12	北海道における大気中 $\text{CH}_3\text{Br}$ と CFC-113 の濃度相関
		90
	図 4-2-13	北海道における大気中 $\text{N}_2\text{O}$ の濃度測定結果
		92
	図 4-2-14	北海道における大気中 $\text{SF}_6$ の濃度測定結果
		93
	表 4-2-1	北海道における大気中微量成分の濃度測定結果
		76
	表 4-2-2	大気中 $\text{N}_2\text{O}$ の発生源・消滅過程の見積もり
		94
4-3	南極昭和基地において採取された大気試料	
	表 4-3-1	南極昭和基地における大気中ハロゲン化メチル濃度測定結果
		96

4-4	鉛直分布	
	図 4-4-1	ハロカーボン類および $N_2O$ 、 $SF_6$ の高度分布 99
4-5	房総海岸試料	
	図 4-5-1	房総半島太平洋岸における大気試料採取地 101
	図 4-5-2	大気中 $CH_3Br$ 濃度の測定結果 (房総) 103
	図 4-5-3	大気中 $CH_3Cl$ 濃度の測定結果 (房総) 104
	図 4-5-4	大気中 $CH_3I$ 濃度の測定結果 (房総) 105
	図 4-5-5	大気中 CFC-12、CFC-11、CFC-113 濃度の測定結果 (房総) 106
	図 4-5-6	大気中 $N_2O$ 、 $SF_6$ 濃度の測定結果 (房総) 107
	図 4-5-7	房総半島太平洋岸において観測された大気中 $CH_3Cl$ と $CH_3Br$ 、 $CH_3I$ 濃度の相関 108
	表 4-5-1	千葉房総太平洋海岸域における大気試料採取条件とハロカーボン類等濃度測定結果 102
4-6	東京都心部の大気	
	図 4-6-1	東京都心部における、 $CH_3Cl$ 、 $CH_3Br$ 、 $CH_3I$ の大気中濃度変動 114
	図 4-6-2	東京都心部における CFC の大気中濃度変動 115
	図 4-6-3	東京都心部における $N_2O$ 、 $SF_6$ の大気中濃度変動 116
	図 4-6-4	都市大気中 $CH_3Br$ 濃度 (度数分布) 117
	図 4-6-5	都市大気中 $CH_3Cl$ 濃度 (度数分布) 118
	図 4-6-6	都市大気中 $CH_3I$ 濃度 (度数分布) 119
	図 4-6-7- (1)	東京都心部におけるハロゲン化メチルの濃度相関 120
	図 4-6-7- (2)	東京都心部におけるハロゲン化メチルの濃度相関 121
	図 4-6-8	都市大気における $CH_3Br$ 濃度と風速との相関 122
	図 4-6-9	都市大気における $CH_3Cl$ 濃度と風速との相関 123
	図 4-6-10	都市大気における $CH_3I$ 濃度と風速との相関 124
	表 4-6-1	都市大気中微量成分の濃度測定結果 (上野公園) と採取時の気象条件 111-113
4-7	第 4 章のまとめ	
	表 4-7-1	大気中ハロゲン化メチルの濃度 127

## 第 5 章 結論

## 第1章 序

### 1-1 臭化メチルと塩化メチル及びヨウ化メチルについて

成層圏オゾンを破壊するフロンやハロンなどは、モントリオール議定書に基づいて国際的に規制が行われており、近年においては大気中濃度の増加傾向が低下し始めていることが、本研究室の測定などでも明らかにされている (Y. Makide ら, 文献1; WMO, 文献2, S. A. Montzka ら, 文献3)。一方、臭化メチル ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ) も、成層圏において臭素原子 (Br) を放出するが、この Br 原子とそれから生じる無機臭素化合物 ( $\text{BrO}$  等) は塩素原子 (Cl) とそれから生じる無機塩素化合物に比べて活性な状態で存在しやすく、成層圏オゾンの連鎖反応的分解においては Br の方が Cl より効率が低い (WMO, 文献2)。そのため  $\text{CH}_3\text{Br}$  は、その大気中の挙動に大きな関心が持たれ、現在、生産の規制強化が検討されている。大気中の  $\text{CH}_3\text{Br}$  濃度については、バックグラウンドレベルでは約 10pptv (pptv =  $10^{-12}$  v/v) 程度とされているが (WMO, 文献2など)、大気中の濃度が極めて低く、かつ電子捕獲型検出器 (ECD) への感度が他の CFC 類に比較すると 10分の1以下であることなどの理由から、高精度の分析が行われているとはいえない。

$\text{CH}_3\text{Br}$  は、天然では主として海洋に発生源を有するといわれているが、その発生や海洋における消滅過程の詳細は未だに解明されていない。 $\text{CH}_3\text{Br}$  は人工的にも生産されており、農業における土壌の殺菌や農産物等の検疫燻蒸、建築物の屋内燻蒸などにも広く使用されている。さらに、バイオマス燃焼による放出も指摘されている。

また塩化メチル ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) や、ヨウ化メチル ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) は、天然における  $\text{CH}_3\text{Br}$  の発生のメカニズムに大きく関わっていると考えられており (WMO, 文献2)、これらの時間的・空間的分布、および挙動を調べる必要があるが、これらハロゲン化メチルは、大気中濃度が著しく低く、かつ、ECD の感度も低い為に、 $\text{CH}_3\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{I}$  を同時に高精度で測定し、相関を調べた例はない。

本研究では、 $\text{CH}_3\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{I}$  の大気中挙動を解明するために不可欠なこれらの化学種の高精度な濃度測定法の開発を試み、新たに装置を製作し、さらに、日本周辺の大気中濃度の測定を試みた。

## 1-2 CH<sub>3</sub>Br の性質等

まず、人工的にも生産・使用されている CH<sub>3</sub>Br について、一般的な性質や利用法等を示す。

### 1-2-1 特性と性質

CH<sub>3</sub>Br は常温、常圧で気体、比重は空気の 3.3 倍と重い物質である。臭いはほとんど無い。以下、主な性質を示す。

分子式	: CH <sub>3</sub> Br
分子量	: 94.94
比重	: 液体 1.730 (4℃) : 気体 3.30 (空気=1)
融点	: -93.66℃
沸点	: 3.56℃ (1atm)
蒸気圧	: 1 kg/cm <sup>2</sup> (3.6℃) : 5 kg/cm <sup>2</sup> (54.8℃) : 10 kg/cm <sup>2</sup> (84.2℃)
溶解度	: エチルアルコール、エチルエーテル、及び四塩化炭素には任意の割合で溶解し、クロロホルム、二硫化炭素及びベンゼンには非常によく溶解する。水に対しては 1.26 g/100g 水 (29℃) で溶解する。
爆発限界	: 下限 13.5 上限 14.5 (空気中体積%)
爆発性及び引火性	: CH <sub>3</sub> Br は難燃性であり、爆発範囲は狭い。また、通常は燃焼を抑制する作用がある。しかし、完全に不燃性ではない。
加水分解	: 分解してメタノールと臭化水素酸になる (半減期 35 日)
反応性	: 低温時に水と作用して水和物を作る 反応性が高いので、Cl 等と種々の反応が考えられる
対流圏内大気中寿命	: 1~2 年
大気中濃度	: 10~20 pptv 程度、トレンドについては不明
大気中からの除去過程	: OH ラジカルとの反応

光分解（土壌表面）  
Cl原子との反応  
その他の反応（雨水）

発生源 : 海洋  
人造の  $\text{CH}_3\text{Br}$   
バイオマス燃焼  
自動車排ガス

オゾン破壊係数（ODP）注1）： 0.5～0.7

$$\text{注1） 化学種 } x \text{ の ODP} = \frac{x \text{ による全球平均オゾン破壊量 (g)}}{\text{CFC-11による全球平均オゾン破壊量 (g)}}$$

## 1-2-2 農薬としてのCH<sub>3</sub>Br

CH<sub>3</sub>Brは一般的な畑作物の立枯病、センチュウ、ウイルス病 (CGMMV、TMV等)、雑草種子等の土壌病虫害の駆除および殺菌に優れた効果が認められている。特にCGMMVについて燻蒸剤として我が国で登録されているのはCH<sub>3</sub>Brのみである。また、上記のように沸点が3.6℃であり、土壌中での拡散が早く、特に低温時の土壌消毒に有効である。CH<sub>3</sub>Brと同様な効果を有する薬剤(代替剤)としては、クロルピクリン剤、D-D剤等があるが、いずれも農薬登録の適用の範囲が狭いことや、刺激臭の問題があり、CH<sub>3</sub>Brの代替品にはなり難い。表1-1にCH<sub>3</sub>Brとその代替剤の候補となる薬剤の性質についてまとめた(メチルプロマイド工業会、文献4)。

クロルピクリン	・菌類、センチュウ等に効果があるがウイルス系には効果なし。 ・眼に対する刺激が強く取扱方が難しい。 ・低温時(15℃以下)には薬剤がいつまでも残り使用できない。
D-D	・センチュウのみの効果で菌類、ウイルス等には全く効果がない。
メチルイソチオシアネート	・菌類、センチュウには効果があるがウイルス系には効果なし。 ・低温時には薬剤がいつまでも残り使用できない。
ダゾメット粒剤	・菌類、センチュウ類には効果があるが、ウイルス系には効果なし。 ・低温時(15℃以下)では薬剤がいつまでも残り使用できない。 ・粒剤タイプなので効果にムラがある。

表 1-1 各種薬剤の土壤燻蒸への適用の効果一覧表 (メチルプロマイド工業会, 文献 4)

	センチュウ	菌類	ウイルス	雑草種子
CH <sub>3</sub> Br	◎	○	◎	◎
クロルピクリン	◎	◎	×	○
D-D	○	×	×	×
メチルイソチオシアネート	○	○	×	×
ダゾメット粒剤	○	◎	×	×
オキサミル粒剤	○	×	×	×
PCNB	×	○	×	×

- ◎ 優れた効果
- 一般的効果
- × 効果なし

### 1-2-3 CH<sub>3</sub>Br に替わる技術について

農業については、品質の適正化とその安全かつ適正な使用の確保を図るため、農薬取締法に基づき登録制度が設けられている。登録に際しては種々の検査を行い安全性の確認を行うとともに、適正な使用が定められている。この登録を取得するためには安全製の確認のためのデータを作成する必要がある。そのため、現在、CH<sub>3</sub>Br に替わりうる農薬については、まだ開発の段階に入っていない。農業に代わって、生物的防除法、物理的防除法、耕種的防除法の開発が進められており、一部害虫については実用されているものもあるが、CH<sub>3</sub>Br の使用対象となる土壌病害虫について実用性のあるのは、ごく一部のみである（メチルブロマイド工業会、文献4）。

農業以外の手法で実用化されている土壌病害虫の防除法の例

1. 蒸気消毒
2. 太陽熱利用土壌消毒
3. 抵抗性品種、台木の利用
4. ネコブセンチュウに対するマリーゴールド等の対抗植物利用

1-2-4 CH<sub>3</sub>Brの使用状況 (メチルプロマイド工業会, 文献4より)

わが国ではCH<sub>3</sub>Brは昭和26年検疫燻蒸用, 昭和32年土壌燻蒸用として登録され, 現在の使用方法は次の通りである。

表 1-2 検疫用燻蒸の登録内容

適用場所	作物名	適用病害虫名	使用量	使用方法
倉庫 サイロ 天幕等	米 麦類 雑穀 豆類 等	コクゾウ コクヌスト アズキノウムシ ヒラタムシ類 タバコシバンムシ類 メイガ類 バクガ 等	1 m <sup>3</sup> 当り 10.5~51g	燻 蒸  米、麦に対する使用回数は2 回以内
	果実 野菜 種苗 等	ミバエ類 クリシギゾウムシ モモノゴマダラメイガ コナガ タバコガ コクヌストモドキ クローバーカネコバチ 等	1 m <sup>3</sup> 当り 16 ~48.5g	
	木材	キクイムシ類 ゾウムシ類 カミキリムシ類 等	1 m <sup>3</sup> 当り 32.5~ 48.5g	

表1-3 土壌燻蒸用の登録内容（メチルプロマイド工業会、文献4より）

適用場所	作物名	適用病害虫名	使用量	燻蒸時間	使用方法
床土	稲	苗立枯病 イネシスト センチュウ	1㎡当り 200~400g	72時間以上	床土を60cmの高さに積み、所定薬量を配置して、ビニールフィルム又はポリフィルムで全体を被服し、周囲をおもして完全に抑え密閉投薬する。燻蒸後完全にガス抜きしてから床土として使用する
	ウリ類 あぶらな科野菜 レタス トマト ピーマン なす いちご ばれいしょ かんしょ さといも やまのいも しょうが こんにゃく 豆類 たばこ 花き類 林木苗	苗立枯病 白絹病 青枯病 根腐病 センチュウ類 ケラ ネキリムシ 畑地一年生雑草	露地の場合1㎡当り15~30g センチュウのみの場合は5g ハウス全面燻蒸の場合1㎡当り15~30g		
露地及びハウス	こんにゃく	乾燥剤			露地の場合は土壌耕起後、所定薬量を配置して、ビニールフィルム、又はポリフィルムで全体を被服し、周囲を土で抑え、密閉投薬する。ハウス全面燻蒸の場合はガスがもれないようにハウス全体を密閉点検したのち、時限式噴出装置作動させ速やかに退出し出入口を密閉施錠する。いずれの場合も燻蒸後完全にガス抜きしてから次の作業をする。
	きゅうり すいか	モザイクウイルス 土中のウイルスの不活性化	露地1㎡当り20~50g ハウス全面燻蒸1㎡当り20~50g		
	かぼちゃ かぼちゃ台を含む	フザリウム 立枯病	1㎡当り30g 1㎡当り400g		
床土					上記の床土と同じ

#### 1-2-5 世界における CH<sub>3</sub>Br の使用状況

CH<sub>3</sub>Br の平均出荷数量はアジア地域で約 14000 トン、世界全体で約 63000 トンであり、1984 年から 1990 年までの 7 間で 146% の伸びを示している。用途別では土壌燻蒸 73%、検疫燻蒸 15%、建物燻蒸 5%、工業用 7% である。

表 1-4 CH<sub>3</sub>Br の地域別出荷量 (単位: トン) (メチルプロマイド工業会, 文献 4 より)

年	北米	南米	欧州	北アフリカ	アフリカ	アジア	豪州	合計
1984	19659	1389	11364	183	1595	10678	704	45572
1985	20062	1503	14414	45	1975	9743	531	48273
1986	20410	1774	13870	380	2205	11278	538	50455
1987	23004	1820	15359	385	1751	12816	555	55690
1988	24848	2058	17478	277	1582	13555	812	60610
1989	26083	1701	16952	618	2075	14386	755	62570
1990	28101	1621	19119	432	1838	14605	928	66644
合計	162167	11866	108556	2320	13021	87061	4823	389814

表 1-5 全球における用途別出荷数量 (単位: トン)

(メチルプロマイド工業会, 文献 4 より)

年	土壌燻蒸	検疫燻蒸	建物燻蒸	住居燻蒸	工業用	合計
1984	30408	9001	1285	881	3997	45572
1985	33976	7533	1274	983	4507	48273
1986	36090	8332	1030	999	4004	50455
1987	41349	8708	1763	1160	2710	55690
1988	45131	8028	1910	1737	3804	60610
1989	47542	8919	2083	1530	2496	62570
1990	51306	8411	1740	1494	3693	66644
合計	285802	58932	11085	8784	25211	389814

(注) における適用対象について

土壌燻蒸: 土壌病害虫

検疫燻蒸: 穀物、木材、青果物、乾草、他

建物燻蒸: 木材害虫、衛生害虫

住居燻蒸: 木材害虫、衛生害虫

### 1-2-6 CH<sub>3</sub>Brと成層圏オゾン

人工衛星や気球による成層圏オゾン層の観測結果により、近年、南半球の春（10月）の南極オゾンホールは年々拡大し、最大規模となっていることが明らかになっている（WMO, 文献2他）。オゾン層の破壊は熱帯域を除き、ほぼ全球的に進行しており、かつ1980年代には1970年代に比較して成層圏オゾン濃度の減少傾向が進んでいることが明らかとなっている。1987年の米国航空宇宙局（NASA）を中心としたオゾンホールの観測（J. G. Andersonら、文献5）において、オゾンホールの外側ではほとんど存在しないClOラジカルがその中では高濃度に存在すること、ClOラジカル濃度の増加とO<sub>3</sub>濃度の減少にはっきりした相関が見い出されたことは、ハロゲン原子による連鎖反応が成層圏オゾンの減少に寄与していることを実証したものである。ClOラジカル以外にBrOラジカルやOCIO等の活性化学種の観測、反応速度定数や光分解速度等の基礎データの蓄積により、塩素（ClO<sub>x</sub>）サイクルの反応に加え、臭素（BrO<sub>x</sub>）サイクルの反応が成層圏オゾンの減少に関与していることが指摘されている（WMO, 1992, 文献6）。

特に、モデル計算によると原子一個当たりで考えた場合、ClO<sub>x</sub>サイクルにBrO<sub>x</sub>が加わると10~100倍効率良くオゾン分解に寄与することが指摘されている。オゾン層の保護に関する国際的な取組みとしては、「オゾン層の保護のためのウィーン条約」（1985年採択）に基づく「オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書」（1987年採択）により対策が進められているが、同議定書の採択後もオゾン層の破壊が進行していること等から、同議定書は1990年、1992年、1995年に大きく改正された。1992年11月のモントリオール議定書第4回締約国会議（コペンハーゲン）では、CFC、ハロン等既存規制物質の全廃前倒し、HCFC、CH<sub>3</sub>Br等新規規制物質の追加等が合意された。このうち、CH<sub>3</sub>Brは、一般的な農作物の病害虫の除去や雑草種子の不活性化等に有効で、土壤燻蒸や検疫燻蒸等に広く使用されており、また、CH<sub>3</sub>Brは対流圏での臭素化合物の中で最も大気中濃度が高いことが知られている。しかし、CH<sub>3</sub>Brに関しては、主要な発生源として海洋等の自然発生源の存在が考えられており、人為起源の寄与の程度が不明確であること、またCH<sub>3</sub>Brのオゾン破壊係数についても、モントリオール議定書第4回締約国会議で0.7とされたものの、不確実性があることなど、その成層圏オゾン破壊への影響については不明な点も残されている。このため、モントリオール議定書第4回会合では、CH<sub>3</sub>Brに関する科学的知見を集積し、今後さらに検討することとされた。

その後、1995年12月のモントリオール議定書第7回締約国会議（ウィーン）において、

先進国における $\text{CH}_3\text{Br}$ の生産量および消費量（生産+輸入-輸出）の規制スケジュールが表1-6のように決定された。

このように、 $\text{CH}_3\text{Br}$ はオゾン層破壊物質ではあるが、今日の農業活動に不可欠な資材となっており、その規制には慎重な検討を必要とされている。したがって、 $\text{CH}_3\text{Br}$ の大気中濃度を高精度で測定し、その変動、分布、並びに挙動についてのより詳しい知見を得ることが急務となっており、本研究における課題でもある。

表 1-6 モントリオール議定書第 7 回締約国会議に基づく CH<sub>3</sub>Br の規制スケジュール

改正後 (基準年: 1991 年)		第 5 回締約国会議 (基準年: 1991 年)	
1995 年	100% 以下	1995 年	100% 以下
2001 年	75% 以下		
2005 年	50% 以下		
2010 年	全廃		

(注) ただし、検疫に用いられるもの及び農業に必要不可欠なものは、規制対象外。農業に必要不可欠な CH<sub>3</sub>Br の具体的内容は、モントリオール議定書技術・経済アセスメントパネルにおいて今後決定される。

### 1-2-7 CH<sub>3</sub>Brの国際的な規制

3種類のハロゲン化メチルのうち、CH<sub>3</sub>Brは、特に人工的な生産、消費が多く、その高いオゾン破壊能のために、規制が検討されつつある。

1995年末で、先進国における生産が全廃となったCFC(クロロフルオロカーボン)類の大気中濃度は、今世紀末から、徐々に減少してゆくことが期待される(P. Zurer, 文献7)。

しかし、成層圏におけるBr原子によるオゾンの破壊力は、Cl原子の50倍大きいとされており、また、CH<sub>3</sub>Brは成層圏におけるBr原子の主たる導入源であると考えられている。前章のとおり、1995年時点でのモントリオール議定書によるCH<sub>3</sub>Brの規制は、1996年の生産量を、1991年のレベルに抑え、2010年全廃に向けて段階的に規制を行う方針である。CH<sub>3</sub>Brは大気中寿命が約2年程度と、寿命が数十年のCFC類にくらべて短く、かつ、オゾン破壊能が大きいため、CH<sub>3</sub>Brの削減および廃止は、オゾン層の回復に対して即効的な効果が期待されている。

米国は、2001年1月1日をめどにCH<sub>3</sub>Brの生産及び輸入を停止することを宣言した。EPAは1990年の大気浄化計画(clean air act)に基づいて、例外なく規制をするものとしている(P. Zurer, 文献7)。

多くの発展途上国では、農産物の輸出の際に検疫燻蒸に使用するCH<sub>3</sub>Brの依存度が高く、また、前述のような広汎な使用目的に合致するような有効な代替品が無いために、更なるCH<sub>3</sub>Brの規制には慎重な態度を示している。燻蒸によるCH<sub>3</sub>Brの使用はCH<sub>3</sub>Br発生源の1つにすぎず、これは、海洋における生命活動や、森林火災や草地の燃焼(バイオマス燃焼)によっても生成される。米国においても、同じ様な問題があり、農業生産者やその他のCH<sub>3</sub>Br使用者は、規制の見直しを訴えている。

逆に環境保護団体は、より迅速な規制を訴えている。他の国々も、各々独自に規制に乗り出している。カナダでは、1998年までにCH<sub>3</sub>Brの工業生産量の25%を削減するとしている。欧州連合においても、類似の規制を検討しており、オランダ、デンマーク、スイスでは、すでに、土壌へのCH<sub>3</sub>Brの適用を禁止している。イタリアでは、2000年までの廃止にむけて、再利用を含めた行動に入っている(P. Zurer, 文献7)。

しかし、規制について重要なのは、大気中への放出であり、CH<sub>3</sub>Brの生産自体が問題ではない。屋内燻蒸などでは大気中への放出を抑えることが可能である。従って、生産

量即ち放出量とはならず、生産消費の規制に対し、 $\text{CH}_3\text{Br}$ の使用形態の違いから、各国の見解がわかれている (P. Zurer, 文献7)。

今後、 $\text{CH}_3\text{Br}$ の大気中の挙動を監視していくことによって、天然及び人工による大気中への放出量をより正確に見積り、疑問点を解明し、このような問題を解決していく必要がある。

### 1-3 CH<sub>3</sub>Brの大気中濃度に関する報告例

大気中CH<sub>3</sub>Br濃度に関する分析の報告は、現在まで、数少ない研究者によってなされている。

Singhらは、東太平洋において、米国カリフォルニアの沿岸(40° N)から、南米チリのヴァルパレイソ(32° S)まで、大陸に沿った海洋上でのサンプリングを行い、海水試料及び大気試料を採取、船上で即時に分析をおこなった(H. B. Singhら、文献9)。測定には、電子捕獲型検出器付ガスクロマトグラフ装置(GC/ECD)を使用し、400 mlSTPの試料量で、サンプリングはこの航海中、60回以上おこなっている。CH<sub>3</sub>Cl、CH<sub>3</sub>Br、CH<sub>3</sub>Iの3成分を含む同時分析例は、現在までこの報告が唯一であり、分析精度、確度には、その後問題が指摘されてはいるものの(M. A. K. Khalilら、文献10; J. M. Lobertら、文献11)、貴重な測定結果であるといえる。この分析結果から各成分の南北両半球における大気中濃度の分布が得られている。CH<sub>3</sub>Clは、この領域でば一定濃度であったが、CH<sub>3</sub>Br及びCH<sub>3</sub>Iは、北緯20度以上で、急激な濃度増大傾向が見られ、これらの化合物の間に相関があるとしている。またこれら3種の化合物について明確な季節変動はみられていない。また、これら3種の化合物がそれぞれ、Cl、BrおよびI原子の主たる供給源であると結論している。

Bergらは、質量分析装置付ガスクロマトグラフ装置(GC/MS)を使用して、北極域におけるCH<sub>3</sub>Br及び、含Br有機化合物の測定を試みた(W. W. Berg、文献12)。彼等は、CH<sub>3</sub>Brの平均濃度は、11 ± 4pptvとしており、濃度範囲は5~23pptvとしている。この報告では、CH<sub>3</sub>Br、臭化エチル(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br)、プロモホルム(CHBr<sub>3</sub>)、臭化メチレン(CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>)を測定しているが、北極域においてはCHBr<sub>3</sub>(2~46pptv)が大気中Brの主たる供給源(38 ± 10%)であり、CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(3~60pptv)が次ぎ(29 ± 6%)、CH<sub>3</sub>Br、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br(1~37pptv)は20%以下であるとしている。また成層圏における全Br化合物の濃度は、249pptvであるとしている。

さらに、LobertらはSinghら(H. B. Singh、文献9)と同じ様な地域で、大気中及び海中のCH<sub>3</sub>Br濃度をGC/ECDおよびGC/MSで測定し、海洋のシンク(除去先)及びソース(発生源)としての両方の役割について新しい見解を報告し、海洋のシンクとしての機能について言及した(J. M. Lobert、文献11)。

Khalilらは、1978年から1992年にかけて、全球的な大気中CH<sub>3</sub>Br濃度測定を行い平均

濃度を 10pptv と算出し、1989 年～1992 年の増加率を  $0.3 \pm 0.1$  pptv/yr ( $3\% \pm 1\%/yr$ ) と見積もっている (M. A. K. Khalil ら、文献 10)。

Schauffler らは 1991 年および 1992 年に低緯度域の対流圏界面 (高度 16km 付近) における  $\text{CH}_3\text{Br}$  等の濃度を NASA の航空機 ER-2 を使用して繰り返し測定した (S. M. Schauffler ら、文献 13)。これによると、対流圏界面における  $\text{CH}_3\text{Br}$  の平均濃度は 11.4pptv であり、上記のいくつかの測定例と合わせて考えると、地上と対流圏界面とではほぼ等しい。

高度分布については、Lal らの報告があり、高度 25km までの  $\text{CH}_3\text{Br}$  高度分布を GC/MS を使用して測定し、 $\text{CH}_3\text{Br}$  濃度が成層圏において急激に減少していることを観測し、 $\text{CH}_3\text{Br}$  によるオゾン層破壊を指摘した (S. Lal ら、文献 14)。

Singh らは、アメリカにおける都市部での  $\text{CH}_3\text{Br}$  の濃度測定を行い、その大きな変動幅から都市における  $\text{CH}_3\text{Br}$  の使用および放出について言及した (H. B. Singh ら、文献 15)。

Khalil らは、北極域において春に発生するもや (haze) の内外の濃度比較分析を行った (M. A. K. Khalil ら、文献 16)。北極域のもやの中では、CFC 類や炭化水素類では外側より高濃度であったが  $\text{CH}_3\text{Br}$  についてはむしろ濃度が低くなっている。 $\text{CH}_3\text{Cl}$  についても同様であることから、この極域のもやへのバイオマス燃焼等によるハロゲン化メチルの供給は少ないと見積もっている。

空間分布についてまとめると、表 1-7 のようになり、バックグラウンドレベルでの  $\text{CH}_3\text{Br}$  濃度は平均で、8～26 pptv の範囲である。しかし、個々の測定値の信頼性が低い為に時刻変化や、化合物相関など、詳しい解析は殆どなされていない。本研究では、今まで得られていない、このようなリアルタイムの濃度変動、高度分布等の情報を得ることで、気象相関、化合物相関等を調べることを目的としている。

表1-7 大気中 CH<sub>3</sub>Br 濃度に関する報告例

北半球 (pptv)	南半球 (pptv)	北南比*	分析年	分析手段 (地域)	測定者
26	20	1.3	1981-1982 (12月)	船舶 (東太平洋上)	1
15	11	1.4	1982-1983 (11月)	船舶 (大西洋上)	2
12	10	1.2	1985-1987 (年平均)	海岸域 (太平洋)	3
11	8	1.3	1983-1992 (年平均)	海岸域 (太平洋)	4
10	8	1.2	1988/1981 (12月)	海岸域 (太平洋)	5
14	-	-	1991/1992 (4月)	航空機	6
11.1	8.5	1.31	1994 (北半球の冬)	海岸域 (太平洋)	7
15.3			1995 (12月)	千葉海岸域	8
18.8			1996 (1-3月)	海岸域 (北海道・稚咲内)	9
18.0			1996 (1-3月)	海岸域 (北海道・納沙布岬)	10
	8.8		1996 (1, 2月)	南極昭和基地	11
39.2			1995 (10, 11月)	東京都心部	12
110 ± 100				都市大気平均値 (アメリカ)	13

\* 北半球濃度を南半球濃度で除した値

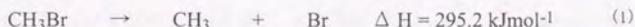
測定者

- 1 Singh ら (文献9)
- 2 Penkett ら (文献17)
- 3 Cicerone ら (文献18)
- 4 Rasmussen, Methyl Bromide Science Workshop (MBSW) (1992年6月)
- 5 Rowland, MBSW
- 6 Heidt, MBSW
- 7 Lobert ら (文献11)
- 8 本研究による分析結果 (千葉海岸域)
- 9 本研究による分析結果 (稚咲内)
- 10 本研究による分析結果 (納沙布岬)
- 11 本研究による分析結果 (南極昭和基地)
- 12 本研究による分析結果 (東京都心部)
- 13 Singh ら (文献15)

## 1-4 成層圏における CH<sub>3</sub>Br

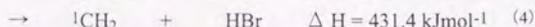
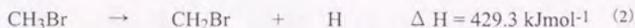
### 1-4-1 成層圏における CH<sub>3</sub>Br の光解離

成層圏において CH<sub>3</sub>Br は他のハロゲン系化合物と同様に、光分解によりオゾン層破壊の直接要因となる Br 原子を生じる。成層圏において太陽光の波長分布は高度によって異なり、オゾンによる吸収が弱い 200~240nm の領域に比較的強い光強度分布が存在する (図 1-1)。この領域には CH<sub>3</sub>Br の強い吸収帯があるため (図 1-2)、効率よく光分解が起これると考えられる。CH<sub>3</sub>Br の光分解過程では、主に Br 原子の脱離反応が起きる。



生じる Br 原子には二つの電子エネルギー状態があるが、電子状態の分岐比が 222 nm、193 nm で (<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub>) / (<sup>2</sup>P<sub>1/2</sub>) = 1 (222nm)、5 (193nm) と報告されている。

その他の反応経路については下記のような経路 (2~4) が考えられるが、いずれも量子収率が小さく、CH<sub>3</sub>Br の成層圏での光化学過程は Br の脱離が中心に起きると結論できる。



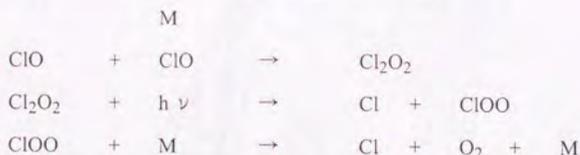
### 1-4-2 CH<sub>3</sub>Br のオゾン層破壊反応過程

成層圏において CH<sub>3</sub>Br により放出された Br 原子は次の機構でオゾンを破壊する。



この反応を中心にして Br による成層圏でのオゾン分解過程を示したのが図 1-3 である。

図には、成層圏における大気を構成する気体の濃度と各々の反応速度から起きうる可能性のある反応についてまとめられている。Br-BrOサイクルのオゾン破壊に対する重要性はYungらにより初めて指摘され(Y. L. Yungら, 文献19)、WMO(WMO, 文献2)のレポートにおいてもBr原子サイクルによるオゾン破壊能がCl-CIOサイクルに比べて大きいことが強調されている。この理由には大きくわけて2点が挙げられる。第一にはCl-CIOサイクルではClおよびCIOと他の化学種(NO<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>など)との反応、すなわち連鎖反応を停止させる反応が比較的速く、また停止反応後の生成物であるHCl, ClONO<sub>2</sub>からCl, CIOへの戻りの反応が遅く、Cl, CIOの形で存在するのは全体の数%となる。これに対し、Br-BrOサイクルでは、オゾン破壊する直接の化合物であるBrおよびBrOの形でBrが存在する割合が全体のBr化合物の50%程度である(WMO, 文献2)。第二に挙げられるのが、BrOのCl-CIOサイクルに対する相乗効果と呼ばれる過程である。これは特にCIOが数百pptv、BrOが10pptvといった低高度の成層圏、すなわちオゾン濃度が一番濃い領域で重要となる反応である。CIO単独ではつぎの反応からCl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>という安定な化合物を経てClに達するためClへの戻りの過程が遅いのに対し、



BrOを含んだ系ではつぎの反応が起こり、



Clに戻りやすいことがあげられる。このように、BrOの存在はCIOからClに直接戻す反応を促進させるため、Cl-CIOサイクルによるオゾン分解の効率を高める。これをBrOのCl-CIOサイクルに対する相乗効果と称す。

以上のような2つの理由からBrのオゾン破壊に与える影響は大きく、Br原子の成層圏オゾン破壊能力はCl原子に比べて40~100倍大きいと見積もられている(WMO, 文献6)。したがって、CH<sub>3</sub>BrはCFC類に比べて低濃度であるにもかかわらず(CFC-11: 約260pptv、CH<sub>3</sub>Br: 約10pptv)、生産、使用が大きな問題となっている。

Br原子、Cl原子およびI原子の成層圏オゾンとの反応について表1-8にまとめた。

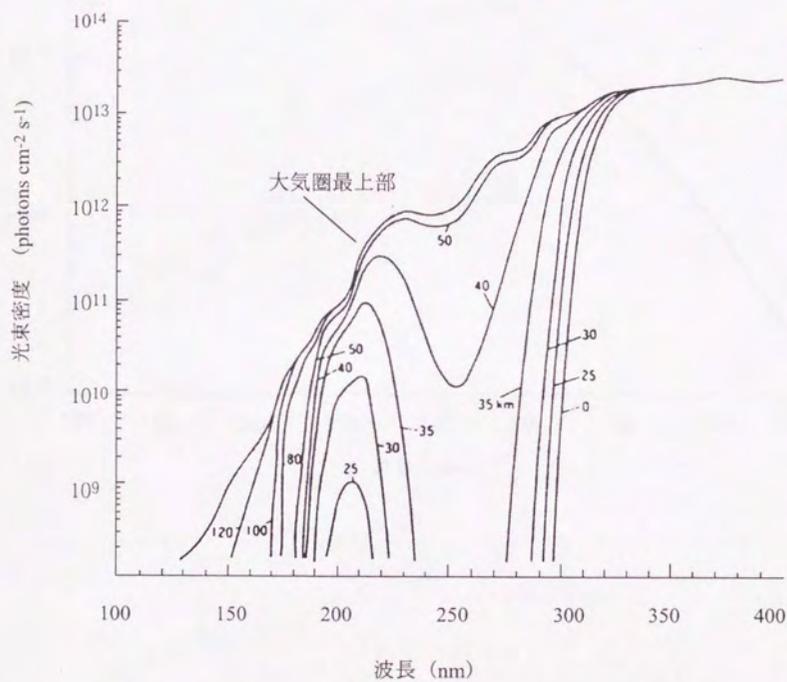


図 1-1 成層圏における高度別太陽光分布 (T. Shimazaki, 文献 20) より

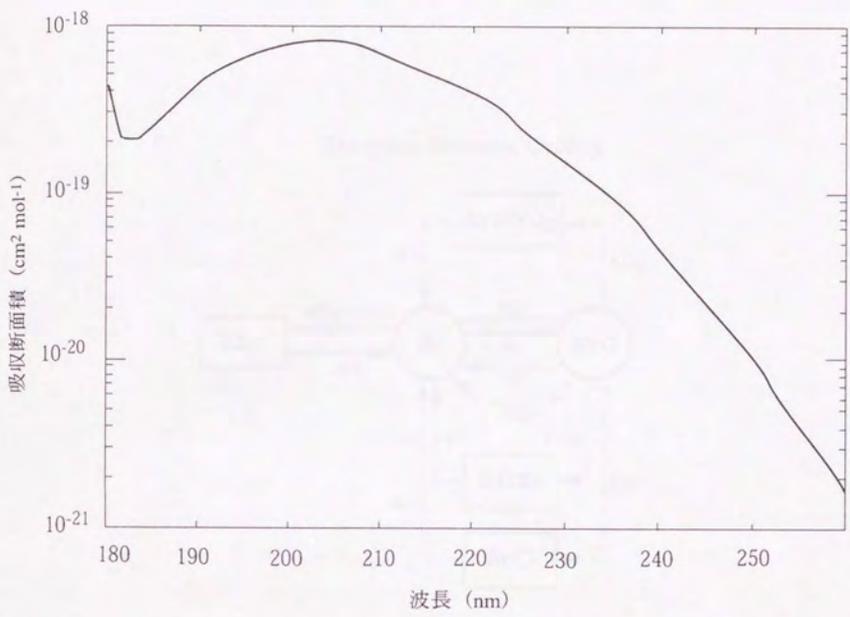


図 1-2  $\text{CH}_3\text{Br}$  の紫外光吸収スペクトル (温度 295 K)  
 (D. Gillotay ら, 文献 21) より

Inorganic Bromine Cycling

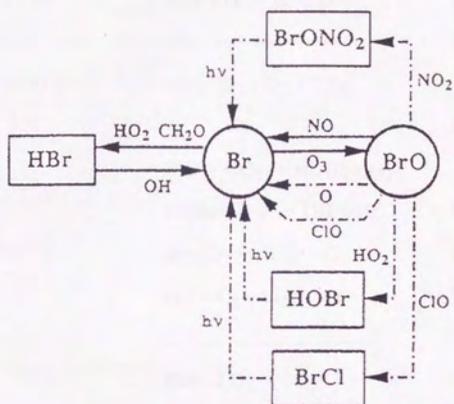


図 1-3 成層圏における Br 原子を中心とした反応サイクル

(WMO, 文献 2) より

表 1-8 ハロゲン原子による成層圏オゾン破壊

(S. Solomon ら, 文献 22 ; S. Solomon ら, 文献 23 ; P. Zurer, 文献 8)

塩素原子	臭素原子	ヨウ素原子
$\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$	$\text{Br} + \text{O}_3 \rightarrow \text{BrO} + \text{O}_2$	$\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$
$\text{ClO} + \text{O} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$	$\text{BrO} + \text{O} \rightarrow \text{Br} + \text{O}_2$	$\text{I} + \text{O}_3 \rightarrow \text{IO} + \text{O}_2$
<hr/>	<hr/>	$\text{ClO} + \text{IO} \rightarrow \text{Cl} + \text{I} + \text{O}_2$
Net: $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2 \text{O}_2$	Net: $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2 \text{O}_2$	<hr/>
	$\text{BrO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HOBr} + \text{O}_2$	Net: $2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$
	$\text{HOBr} + \text{h} \nu \rightarrow \text{OH} + \text{Br}$	$\text{Br} + \text{O}_3 \rightarrow \text{BrO} + \text{O}_2$
	$\text{Br} + \text{O}_3 \rightarrow \text{BrO} + \text{O}_2$	$\text{I} + \text{O}_3 \rightarrow \text{IO} + \text{O}_2$
	$\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$\text{BrO} + \text{IO} \rightarrow \text{Br} + \text{I} + \text{O}_2$
	<hr/>	<hr/>
	Net: $2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$	Net: $2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$
		$\text{HO}_2 + \text{IO} \rightarrow \text{HOI} + \text{O}_2$
		$\text{HOI} + \text{h} \nu \rightarrow \text{OH} + \text{I}$
		$\text{I} + \text{O}_3 \rightarrow \text{IO} + \text{O}_2$
		$\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$
		<hr/>
		Net: $2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$

## 1-5 大気中のハロゲン化メチルの発生源

大気中に存在する  $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{I}$  の3種のハロゲン化メチルは、主として海洋における生物活動によって大気中に放出されていると考えられているが、その詳細はまだ分かってない。各成分の大気中濃度は  $\text{CH}_3\text{Cl}$  が  $500\sim 1000\text{pptv}$ 、 $\text{CH}_3\text{Br}$  が  $10\sim 20\text{pptv}$ 、 $\text{CH}_3\text{I}$  が  $1\text{pptv}$  前後であり、また、各化合物とも海水中での過飽和が報告されている (Singh, 文献9; Khalil, 文献10)。陸上における発生源については、はっきりしたことはわかっていないが、バイオマス燃焼などによるものが指摘されている (S. Manöら, 文献24)。

### 1-5-1 $\text{CH}_3\text{Br}$ の生成および消滅過程

これまでに指摘された報告をもとに、 $\text{CH}_3\text{Br}$  の大気中挙動についてまとめると、次のようになる。

$\text{CH}_3\text{Br}$  の人工及び天然における放出の見積もりについては、これまでいくつか検討がなされている。Singhらや、Albrittonらのモデルでは全放出量を約  $1\text{Gmol yr}^{-1}$  ( $100\text{kT yr}^{-1}$ ) とし、人工的な放出量を  $0.32\text{Gmol yr}^{-1}$  ( $30\text{kT yr}^{-1}$ ) と見積もっている。そして、残りが、主に海洋起源で、一部バイオマス燃焼によるものが含まれると考えている (H. B. Singhら, 文献25; D. L. Albrittonら, 文献26)。

また、Reevesらは陸起源の  $\text{CH}_3\text{Br}$  の発生量を  $0.53\text{Gmol yr}^{-1}$  とし、これが、北半球中緯度によるものであるとしている (C. E. Reevesら, 文献27)。Khalilらは  $\text{CH}_3\text{Br}$  の全放出量が  $1\text{Gmol yr}^{-1}$  で、そのうち、海洋起源は  $0.37\text{Gmol yr}^{-1}$  とし、残りの陸源については、主に熱帯地域からの放出によるものであるとしている (M. A. K. Khalilら, 文献4)。現在のところ、海洋に関するデータについてはSinghらが東太平洋地域での平均過飽和度を  $240\%$  としているのに対し (H. B. Singhら, 文献9)、Khalilらがより広い地域での値が、飽和度  $40\sim 80\%$  としており (M. A. K. Khalilら, 文献10)、両者の間に大きな違いがみられる。しかし、 $\text{CH}_3\text{Br}$  は、海洋において生成されるのみならず、消滅過程も有しているため、大気中  $\text{CH}_3\text{Br}$  の濃度に依存して放出・消滅の流束が変化するものと考えられる。またButlerは、 $\text{CH}_3\text{Br}$  発生における海洋の役割についてモデル計算結果を報告している。 $\text{CH}_3\text{Br}$  は水中で、不安定であり、海水中ではよりその傾向が強い (J.H. Butler, 文献28)。海水表面温度の平均に近い  $20^\circ\text{C}$  の中性水では、 $2\% \text{d}^{-1}$  の早さで加水分解をうける。また  $30^\circ\text{C}$  では  $8\% \text{d}^{-1}$  である (Mabey及び Mill, 文献29)。BrとClの求核置換反応による消滅は、水温  $20\sim 30$

(°C) の間で8~30% d<sup>-1</sup>である (Elliot, 文献30)。また紫外光に誘導された水和や生物的消費についてはほとんど情報がないが、どちらの場合も実験室レベルでは存在するとされている。(Gentileら, 文献31; Oremlandら, 文献32; Resche, M. E.ら, 文献33)

不確かな要素を除いて考えると、塩化物イオン及び、水による求核置換反応はCH<sub>3</sub>Brの大きなシンクであるといえる。両者をあわせると水中におけるロスは10% d<sup>-1</sup> (20 (°C)) に相当し、これは、大気中への放出によるロス3% d<sup>-1</sup>を上回る。水中からのCH<sub>3</sub>Brの消失は、大気中への放出だけではないので、海洋から大気中への流れは、異なる大気中濃度の条件下では一定とはみなせない。

Yvonらは1994年のButlerの2ボックスモデル (J. H. Butler, 文献28) をさらに改良させて、CH<sub>3</sub>Brの大気寿命を見積もっている。これによると、現在わかる限りのパラメータで最適化させたCH<sub>3</sub>Brの大気中寿命は0.8~1.4年であるとしている (S. A. Yvonら, 文献34)。

Manóらは、各種燃料及びバイオマス (サバンナ、温帯森林、亜寒帯森林等) の実験室での燃焼実験によるCH<sub>3</sub>Br、CH<sub>3</sub>Clの放出量の見積もりを行った。これによると、CH<sub>3</sub>Brは10~50kT/yrの放出量であると見積もられ、これは全CH<sub>3</sub>Br放出量の約30%に達する可能性があると指摘している (S. Manóら, 文献24)。したがってCH<sub>3</sub>Brの放出量の見積りに大きな影響を与えると考えられ、今後、野火や化石燃料燃焼の頻度、地域など、より多くのデータを得ていく必要がある。現時点における知見を総合すると、CH<sub>3</sub>Brの放出に関する見積もりは表1-9のようになるが、いずれも大きな幅がある。とくに海洋起源については、研究者間の見積もりの相違から著しく大きな幅がある。また、ガソリン添加剤による放出についても2つのかなり異なる見解があることから (表1-9の (注))、未だ不確定な要素がかなり残されている。

### 1-5-2 CH<sub>3</sub>Cl および CH<sub>3</sub>I の生成および消滅過程

CH<sub>3</sub>Cl及びCH<sub>3</sub>Iの生成は、主に海洋が起源とされているが、その詳細な見積りは、現在までのところなされていない。CH<sub>3</sub>Clは、全生成量の中でバイオマス燃焼による生成の割合が高いとされている (H. B. Singhら, 文献9)。CH<sub>3</sub>Clでは、工業原料などの使用がなされているが、殺虫剤スプレーなどへの使用を除いては大気中に放出される可能性は低く、現在まで生産消費の規制などは行われていない。また、天然に存在するCH<sub>3</sub>Clの濃度はCH<sub>3</sub>Brの20倍以上大きいのが、人工的な生産が占める割合は低いと見られており、現

在問題となっている成層圏オゾン層の破壊については、あまり影響しないとみられている。しかし、都市（米国カリフォルニア州）における測定では、バックグラウンドレベル（約600~700pptv）の2.5倍に相当する $\text{CH}_3\text{Cl}$ 濃度が検出されており（H.B. Singhら、文献35）、人間活動による影響も検討していく必要があると思われる。 $\text{CH}_3\text{Cl}$ の消滅過程は、OHラジカルとの反応が中心とされる。このため、大気中OHラジカル濃度を知る必要があるが、これは直接測定することができず、 $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ のように専ら人工的に生産される化学種の対流圏寿命（4.8年）から逆算して間接的に求められた結果から、 $8.1 \times 10^5 \text{ radical cm}^{-3}$ と与えられている（R. G. Prinnら、文献36）。このOHラジカルの濃度から、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ の対流圏寿命は2年程度と見積もられる。

$\text{CH}_3\text{I}$ についても主たる発生源は、海洋であるとされている（Helmes、文献37）。 $\text{CH}_3\text{I}$ は速やかに光分解され、大気中寿命は1週間程度とされ、大気中には、1~3pptv存在するとされている（h. B. Singhら、文献15）。また、Rasmussenらも、同様な濃度測定結果を示している（R. A. Rasmussenら、文献38）。都市部とバックグラウンドで $\text{CH}_3\text{I}$ 濃度に大きな違いは見られず、数pptvと非常に濃度が低いこと、及び大気中寿命が短いことから、成層圏オゾンへの影響を無視できると考えられてきた。

表 1-9 CH<sub>3</sub>Br の大気中への放出量 (単位 kT/year) (WMO, 文献 2)

発生源	放出量	範囲	人工起源	天然起源
海洋	90	60 - 160	0	90
農業活動	35	20 - 60	35	0
バイオマス燃焼	30	10 - 50	25	0
*1) ガソリン添加剤 (1)	1	0.5 - 1.5	1	0
*2) ガソリン添加剤 (2)	15	9 - 22	15	0
建造物での燻蒸	4	4	4	0
工業的生産 (試薬等)	2	2	2	0
注) 合計 (*1 の場合)	162	97 - 278	67	95
(*2 の場合)	176	105 - 298	81	95

注: ガソリン添加剤について

有鉛ガソリン使用の燃料に対しエンジン内の鉛の蓄積を防ぐための添加剤として C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> が使用されており、燃料燃焼時に CH<sub>3</sub>Br を放出する。Baumann らによると、有鉛ガソリンに含まれる臭素のうち 22% から 44% が含臭素有機化合物としてエンジンから排出され、そのなかで 64% から 82% が CH<sub>3</sub>Br となる (H. Baumann ら, 文献 39)。この見積りをもとにして、この有鉛ガソリン燃焼による CH<sub>3</sub>Br 放出量を算出すると、全世界の C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> の出荷量は 1991 年～1992 年で約 61 kt (1 kt = 10<sup>9</sup> g = 1 Gg) であるから、8.6～22 kt (平均で 15 kt) の CH<sub>3</sub>Br が放出されると見積られる。現在、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> のガソリン添加剤としての使用は年々減少しており、例えば米国においては 1971 年には 121 kt であったが 1978 年には 100 kt に、さらに 1991 年には 24 kt に下がっている。従って、1970 年代には 1980 年代より明らかに多くの CH<sub>3</sub>Br がガソリン燃焼によって放出されていたと考えられ、1971 年だけでも 30 kt に達していたとみられる。一方、最近の米国環境庁 (U.S. Environmental Protection Agency (EPA)) の見積りでは、1992 年 1 年間の CH<sub>3</sub>Br の放出は、米国でのその年の有鉛ガソリン使用量 20 億ガロンから、10～30 t であるとするかなり、低い見積りを報告している。この見積りから全世界的なガソリン燃焼による CH<sub>3</sub>Br の放出量を算出すると、500～1500 t と見積られる。従って、表 1-8 中のガソリン添加剤による発生量には、EPA の算出した値の平均値である 1 kt<sup>\*1)</sup> と、Baumann らの算出した平均値 15 kt<sup>\*2)</sup> を並記した。

なお、米国以外の国々におけるガソリン添加剤中の C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> の含有量は米国の比率 (1 ガロンのガソリンに対し 0.04 g の C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> を添加) よりかなり高めであるとされており、上記の見積りはかなり低めの値であると解釈される (WMO, 文献 2)。

## 1-6 大気中のハロゲンラジカルの放出源

成層圏に侵入した有機ハロゲン化合物は、光分解等でClやBr等を放出し、成層圏におけるオゾン破壊に直接影響する。

Schaufflerらは、低緯度域の上空で12種類の含塩素化合物(CFC-12, CFC-11, CFC-113, CFC-114, CFC-115, HCFC-22, HCFC-142b,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ )と5種類の含臭素化合物(Halon-1301, Halon-1211, Halon-2402 ( $\text{C}_2\text{Br}_2\text{F}_4$ ),  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ )の濃度測定を行った(S. M. Schaufflerら, 文献13)。これによると、北半球低緯度対流圏界面付近の濃度測定結果では、全Cl及びBr原子の量は、それぞれ、 $3.50 \pm 0.06$  ppbv 及び  $21.1 \pm 0.8$  pptv であるとしている。Cl原子を放出する化学種のうち、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ は15.1%、CFC-11は、22.6%、CFC-12は28.2%であり、残りの34%は主に $\text{CCl}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ 、CFC-113である。

一方、Br原子を放出する化学種のうち、 $\text{CH}_3\text{Br}$ は54%をしめるとしている。

理論計算は、現在の人工的に生産されるハロカーボンの地表からの放出量と対流圏における消滅の速度のデータにもとづいている。

計算に使用される有機Cl、Brの成層圏への流入量は、個々のハロゲン化学種の対流圏界面における混合比から求められる。現在までに得られた気球実験等で得られた対流圏界面のこれら化学種に関する知見は著しく不足しており、新たな測定が必要とされている(WMO, 文献6)。

## 1.7 本研究の趣旨

CH<sub>3</sub>Brの大気中における挙動の詳しい知見を得ることは、人間活動によるCH<sub>3</sub>Brの使用或いは規制の方向性を決めるのにも重要である。また、CH<sub>3</sub>Brと大気中の挙動に共通の要素を有すると考えられるCH<sub>3</sub>ClやCH<sub>3</sub>Iを同時に測定することも相互の知見を深める必要がある。

本研究では、ECDガスクロマトグラフによる大気中CH<sub>3</sub>Br及び塩化メチル、ヨウ化メチルの測定方法を開発し、新たに分析装置を製作した。

さらに、CFC-11 (CCl<sub>3</sub>F)、CFC-12 (CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)、CFC-113 (CCl<sub>2</sub>FCF<sub>2</sub>)、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>)、一酸化二窒素 (N<sub>2</sub>O)、六フッ化硫黄 (SF<sub>6</sub>)、等も同時に測定することにより、試料大気性格を明らかにし、その動態についての情報を得ることを試みた。

また、製作した装置を使用して実際に日本周辺の大気試料を分析し、大気中のこれらの成分の挙動についても検討した。

## 第2章 実験方法

### 2-1 測定方法

CH<sub>3</sub>Brは、バックグラウンドレベルの大気中の濃度が約10~20pptvであり、CFC-11 (約250pptv)、CFC-12 (約500pptv)、CFC-113 (約80pptv) 等に比較して10分の1以下の低濃度でごく微量の大気中成分である。また、臭化メチルのECDの感度は、窒素キャリアガスによる通常の条件では、これらのCFCに較べて約100分の1程度であり、濃度と感度の積から得られるGC/ECDにおけるCH<sub>3</sub>Brのピークの大きさは、CFC等の約1000分の1になる。

従って、クロマトグラム上では、周囲の極めて大きなCFCのピークとの完全な分離が不可欠である。また、できる限りのECD増感効果について検討する必要がある。

試料は、当研究室で長年にわたり、大気中のCFC等の濃度測定のため、採集して分析してきた全金属製の容器中保存大気試料を使用することにした。濃度が希薄であるため、大気圧換算で約100mlSTP以上の試料量が必要であることから、低温濃縮法を用いて全金属製の真空装置により導入した。

流路切り替えには汚染の少ないValco社製のバルブを使用し、配管中の輸送における試料のロスを防ぐために、配管はすべて保温した(約50℃)。

試料は全金属製のバルブ付大気試料容器を使用してグラブサンプリングにより採取した。この容器中の試料から一部を取り出し、約200mlを、ステンレスチューブ(外径6.35mm、長さ10cm)にガラスビーズ(Flusin GH, mesh 30/60)を充填した低温濃縮用サンブループより、液体窒素温度で捕集し、酸素等を概ね除去したのち、バルブを切り替え、デューアびん中の80℃の湯で、急速に加熱することにより、短時間にかつ均一に試料を気化させGCに導入した。

キャリアガスは高純度窒素を毎分40mlで使用し、前段カラム(Porapak Q, 内径2.0mm、長さ1.0m)の通過時間によって、高沸点成分(ハロカーボン類)と、低沸点成分(無機ガス類および水)を異なる後段カラムへと導入した。ハロカーボン類用の後段カラム(Porapak Q, 内径2.0mm、長さ1.5m)は前段カラムとは別の島津GC-14型オープンによって温度調節をおこなった。カラム温度は前段カラムを60℃から毎分12℃で昇温し、その後110℃で維持し、後段カラムは測定中、常に130℃に維持した。約1時間の測定の後、両方のカラムを180℃に1時間保持することによって、高沸点成分の完全な溶出をおこなっ

た。残留効果を防ぐため、サンプルループは3分間の試料導入のあと、次の測定試料導入までの間湯浴により80℃に維持したまま真空排気を継続した。検出には電子捕獲型検出器(ECD,  $^{63}\text{Ni}$  使用)を用い、検出器の温度は300℃とした。試料導入量は、採取容器から既知容量のリザーバ内の圧力の変化から換算した。一回の測定に要する大気試料量は約200mlSTPであった。実験装置の概略を図1-2に示す。実験方法の詳細ならびに最終的な測定条件を定めるまでの過程については第3章に示す。

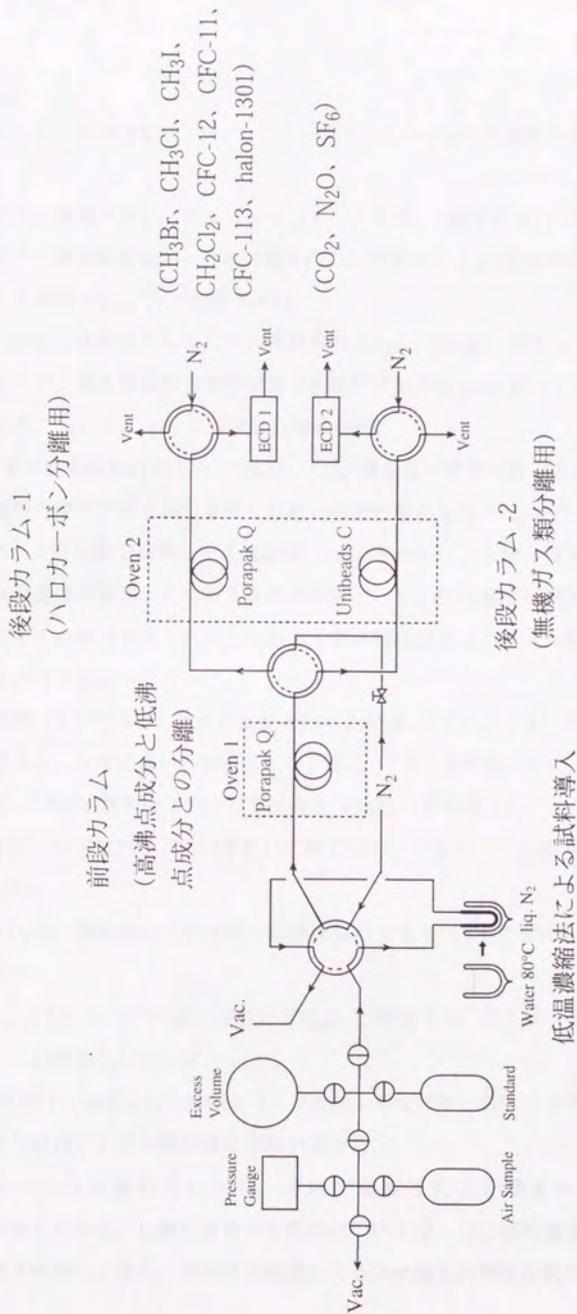


図 2-1 分析装置図

## 2-2 濃度校正

ハロゲン化メチルの濃度校正(キャリブレーション)には次の3種類の標準試料を使用した。

(1) 東京化成工業製の臭化メチル(シリンダー入気体、純度99%)を真空ラインと既知容量のガラス製希釈容器および不純物を除去した窒素による4段階静的希釈によって自分が作成した濃度20pptvの一次標準試料。

(2) 米国Supelco社製のアルミニウム容器入り $\text{CH}_3\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、CFC-11、CFC-12等39種類のハロカーボン類を含む混合標準試料(各成分は約100ppbv)を(1)と同じ希釈方法で高純度窒素を用いて5ppbvに希釈した標準試料。

(3) 太陽東洋酸素(株)製の $\text{CH}_3\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{I}$ 等を含む希釈試料(各成分100pptv)。

上記の3種類の標準試料を同じ条件で分析し相互に校正を行った。、さらに1995年11月1日に東京・上野公園で採取した大気試料(121)を分析し、上記3種類の一次標準試料により各成分濃度を算出、これを2次標準試料とした。ECD感度は測定日によってわずかながら変化する可能性があるため、実際の大気試料の分析はこの2次標準試料のその日の分析値との比較によって行った。

一次標準試料(1)～(3)相互の比較を行った結果、(1)と(3)とでは $\text{CH}_3\text{Br}$ の濃度の差が2%と、非常によい一致を示した。また、(1)を基準にして(2)の分析を行ったところ、 $\text{CH}_3\text{Br}$ 濃度は(2)の方が約20%程低い値を示した。

塩化メチルについては(2)と(3)の比較を行い、やはり(2)の方が約20%ほど低い値を示した。

$\text{CH}_3\text{I}$ については、現在有している唯一の標準試料である(3)を基準にして大気試料の分析を行った。

このように、(2)については、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{Br}$ ともに(1)および(3)よりも低い値を示した。この理由については、

(イ)工場出荷時に充填された元のシリンダから、本研究室においてガラス製希釈容器にて希釈を行う過程における操作時に問題があった。

(ロ)アルミニウム製の元のシリンダ内で吸着等により濃度変化が起きた。等の可能性が考えられる。しかし前者の可能性については、CFC類の濃度について従来から本研究室で行なってきた、別の分析装置による分析値との相互比較の結果、大きな

差が見られなかった(約5%以内の差で一致した)ため、希釈操作時の誤差の問題ではないと推定した。したがって後者のような理由から、特に $\text{CH}_3\text{Br}$ や $\text{CH}_3\text{Cl}$ についてはアルミニウム表面における吸着が起りやすく、濃度が下がるのではないかと推定している。

このような理由により、各成分の濃度の算定に関し、 $\text{CH}_3\text{Br}$ についてはほとんど値の一致した(1)と(3)のうち、本研究で新たに調整した(1)を標準とした。 $\text{CH}_3\text{Cl}$ と $\text{CH}_3\text{I}$ については、 $\text{CH}_3\text{Br}$ の場合の(1)、(2)、(3)の比較から、より真値に近いと思われる(3)を標準試料とした。ハロゲン化メチル3種( $\text{CH}_3\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{I}$ )の測定の確度は、これらの試料の信頼性から $\pm 2\%$ 以内と見積もった。

CFC類は、我々のグループが約15年にわたって測定してきたCFC濃度測定用装置とのインターキャリブレーションを行うことで求めた。 $\text{N}_2\text{O}$ は高千穂化学製の純品を高純度窒素で1ppbvに希釈して作成した一次標準を用いて行った。 $\text{SF}_6$ については、純品による保持時間同定を行なったが、高精度の標準試料はまだ調整していないため、絶対濃度の値は得られていない。

## 第3章 測定方法の開発

### 3-1 分離方法

CH<sub>3</sub>Brを前記のような他のハロカーボン類と分離するのに、ポーラスポリマー系のPorapak Qを使用した。Porapak Qはエチルビニルベンゼンとジビニルベンゼンの共重合体であり多孔質の高分子である。液層を必要としないため、長期間の連続的な分析にも適している。また炭化水素、窒素化合物、硫黄化合物、ハロカーボン等多くの化学種に対して強い吸着能を有し、広く使用されている。しかし、高沸点化合物に関しては吸着能が強すぎるために溶出時間が長くなり、ハロカーボン類でも、CFC-113より高沸点の成分(1,1,1-トリクロロエタン(CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>)、四塩化炭素(CCl<sub>4</sub>)、トリクロロエチレン(CHClCCl<sub>2</sub>)等)については適さない。また大気中低沸点成分の分離には高い分離能を有するが、高沸点成分の溶出には長い時間を要するため、繰り返し測定をおこなう場合には、十分な焼出し処理(コンディショニング)を必要とする。CH<sub>3</sub>Brは沸点が接近していることから大気中存在するCFC-114a、CFC-11等との溶出時間が非常に近く、完全な分離の困難な化学種であり、このように吸着能に優れたPorapak Qを使用することが必要となった。しかし、通常的一定温度条件や、1本の長いカラムの昇温によっては、すべての妨害成分を同時に分離することは不可能であったため、同じ種類の充填剤を使用した2本のカラムを異なる条件で組み合わせて使う方法を考案し、初めて分離が可能になった。

#### 3-1-1 2段階分離

大気中微量成分には様々な化学的性質を有する多くの成分が含まれているため、GC/ECDによって特定の化学種のみを検出するためには数段階の成分選択が必要となる。

##### (1) 検出器による選択

検出器には選択的検出器と非選択的検出器があり、ECDは前者に相当する。ECDは、電子親和力を有する化学種に対して特異的に感度を示し、感度は各成分の電子親和力に依存する。ECDを使用した場合には炭化水素等は検出されないため、主にハロゲン原子を分子内に含む成分(ハロカーボン類等)のみを、GCの分離の検討対象とした。

##### (2) 低温濃縮による選択

(1)で対象はハロカーボン類に限定されたと述べたが、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>Oなど大

気中濃度が比較的高い(%~ppm程度)成分(以下、大気中主成分)はECD感度が低いにもかかわらず、微量(ppbv以下の濃度)のハロカーボンの検出の妨害となりうる。これらの大気中主成分のうち、 $O_2$ は低温濃縮の過程で大半を除去できた。 $O_2$ 以外についてはほぼ全量がサンプルループに捕集されるため、これらはGCによる分離を必要とした。

#### (3) $H_2O$ 、 $CO_2$ 、 $N_2O$ の除去

$H_2O$ は、一般的に氷点温度以下の脱水トラップをサンプルループの前に設置することで除去可能であるが、 $CH_3Br$ や $CH_3I$ のように沸点の高い成分を測定対象とする場合には、これらも凝縮してしまうために使用できない。したがって本研究では、低温脱水トラップは使用せず、 $H_2O$ をGC上で分離する方法を使用した。 $H_2O$ は低沸点化合物ではないが、Porapak Qにおいては無機ガス類に続いて、後続のハロカーボン類に比較するとかなり早い時間で溶出する。この性質を利用するため、前段カラムに長さの短い(1m) Porapak Q充填カラムを使用した(図2-1)。前段カラムを短時間に通過した $H_2O$ 、 $CO_2$ 、 $N_2O$ および $SF_6$ は後段カラム-2に導かれ、さらに分離、検出を行った。

#### (4) 微量ハロカーボン類の分離

大気中主成分および無機ガス類を除いた後は、前段カラムに保持されてECDに検出される成分は主にハロカーボン類となる。さらにこれらハロカーボン類のうち、本研究における目的成分であるハロゲン化メチルを分離、検出する方法について次に述べる。

### 3-1-2 前段・後段ともに恒温の条件での分離

分離する過程で主として問題となったのは、互いに接近する $CH_3Br$ 、CFC-114a、CFC-11の3成分のピークの実分離である。図3-1-1に、充填剤にPorapak Qを使用して分離を試みた場合、温度一定の条件下での各成分の保持時間の値を示した。比較的低温域では $CH_3Br$ とCFC-114aが重なり、高温では $CH_3Br$ とCFC-11は保持時間が接近する。70℃以下では、 $CH_3Br$ を最も早く溶出させることで一応分離は可能となるが、保持時間が著しく長くなるためにS/N比が著しく低下する。したがって、この条件では定量分析することができなかった。

図3-1-2では、図3-1-1のデータから求めた上記3成分のPorapak Qカラム内での進行速度の温度変化をプロットした。 $CH_3Br$ とCFC-11の線は140℃付近で交わり、それ以下の温度では温度が低い程、CFC-11のほうが溶出時間が長く、この相互関係は変わらない。

一方、 $CH_3Br$ は100℃でCFC-114aの曲線と交点をもつ。したがって、 $CH_3Br$ とCFC-11、

CFC-114及びCFC-114aを同時に分離するには、「前半には $\text{CH}_3\text{Br}$ とCFC-11を分離するためにPorapak Qの低い温度領域の特性があり、かつ後半には $\text{CH}_3\text{Br}$ とCFC-114/CFC-114aを分離するためにPorapak Qの高温領域の特性を有するカラム」の存在が必要である。

一種類の充填剤を使用した組み合わせでもガスクロマトグラフィーでは無数の保持挙動を作り出すことができるが、ここでは、いくつかのパターンにわけてその保持挙動について調べた。

### 3-1-3 昇温クロマトグラム

2つのカラム(各々1 mおよび1.5mのPorapak Q充填カラム)を同じ条件で昇温した場合には、1本の2.5mカラムと同じ条件になるが、 $\text{CH}_3\text{Br}$ とCFC-11の保持時間は接近し、各化合物間の分離時間は1分程度となる。ピークの半値幅は約1分であることから、このような条件では分離することはできなかった。次に、カラムの前半1.0mと後半1.5mを別々に温度調節する場合の保持挙動について検討した。

### 3-1-4 2本カラム

昇温の条件によって、3成分の挙動は大きく変化する。昇温最高温度を95℃から115℃の間で変化させると、図3-1-3のような結果が得られ、温度が高いほどCFC-11とCFC-114の保持時間が急激に小さくなっていくのに対し、 $\text{CH}_3\text{Br}$ は比較的ゆっくりと小さくなるのがわかる。これは、3-1-2で得られた傾向と一致している。結局、3者の保持特性を考慮すると、低い温度での保持挙動と、高い温度での保持挙動の両方の性質を組み合わせたときに、良好な分離がなされた。

最適の条件調整を行った結果、3成分の完全分離が可能となり、バックグラウンド大気について図3-1-4のようなクロマトグラムが得られた。

### 3-1-5 ECD感度の安定化

別々の温度調節は、分離の向上の他、ECD感度の安定化にも貢献した。後段カラムを130℃で一定に保つことで、前段カラムでの急激な温度変化があっても、最終的にECDに流入する $\text{N}_2$ キャリアーガスの温度変化が防ぐことができ、結果的にベースラインが安定化した。 $\text{CH}_3\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ などは、CFC類と比較しても、ECDの環境により感度変化を非常に受けやすいため、このような感度の安定化に有効であった。

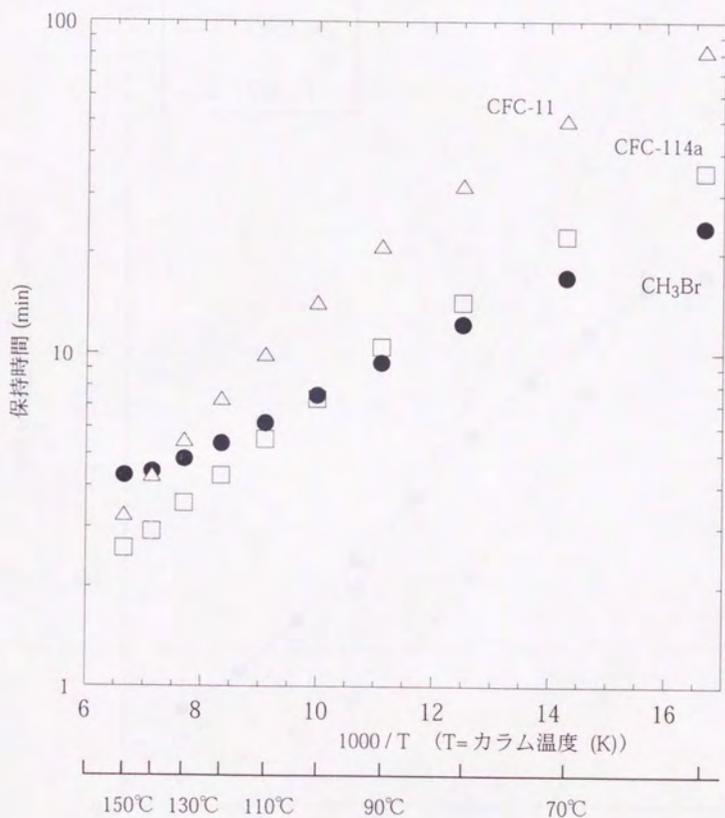
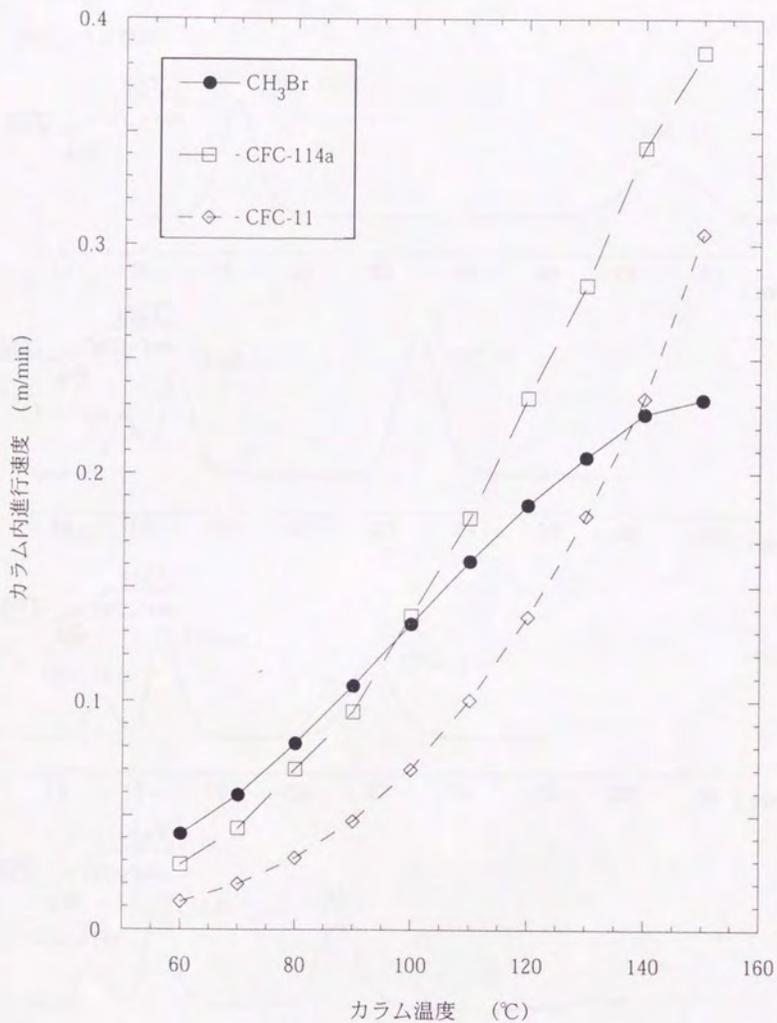


図 3-1-1 CH<sub>3</sub>Br、CFC-11 及び CFC-114a の Porapak Q 充填カラムにおける保持時間 (温度の逆数を横軸とした。)



Porapak Q (2.0mm i.d. x 2.5 m)  
 キャリヤーガス流量=40 ml/min (N<sub>2</sub>)  
 SHIMADZU GC-14A GC/ECD

図 3-1-2 Porapak Q 中における CH<sub>3</sub>Br、CFC-114a、CFC-11 のカラム内進行速度

前段カラム温度

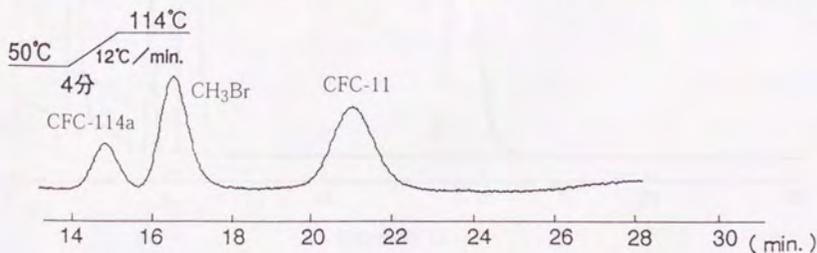
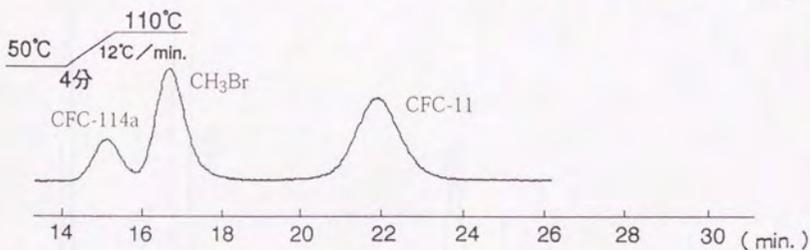
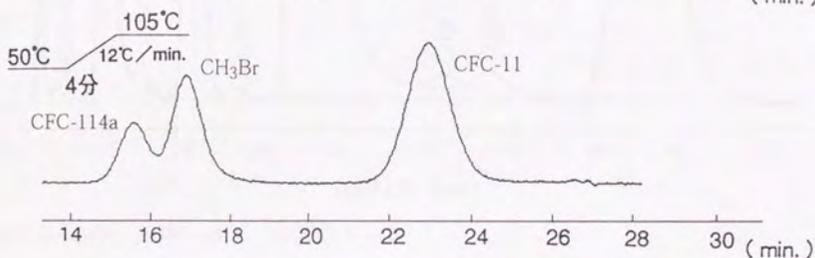
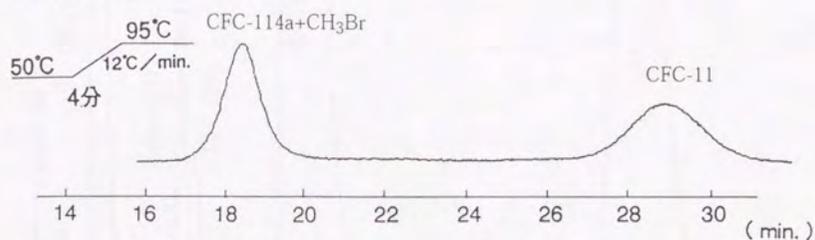
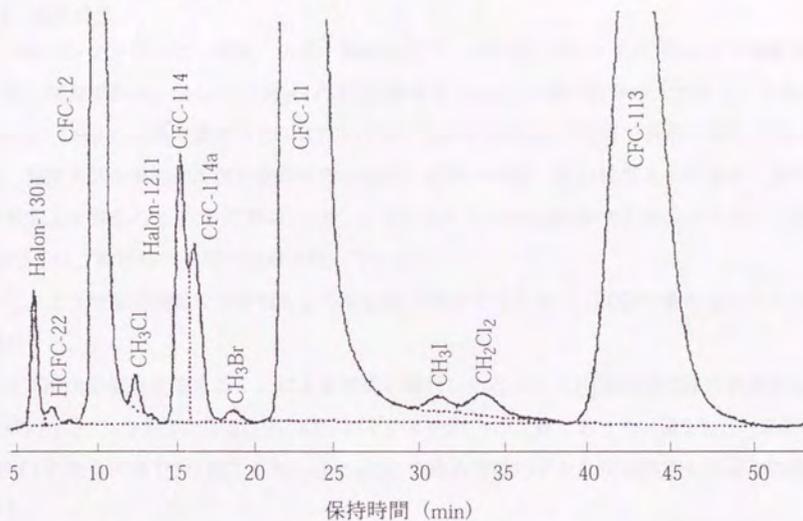


図3-1-3 前段カラム (Porapak Q) の昇温最高温度とクロマトグラムの変化  
(前段カラムの昇温最高温度を95~114°Cのあいだで変化させた。  
(後段カラム=130°C))

(a) Porapak Q + Porapak Q (後段カラム1)



(b) Porapak Q + Unibeads C (後段カラム2)

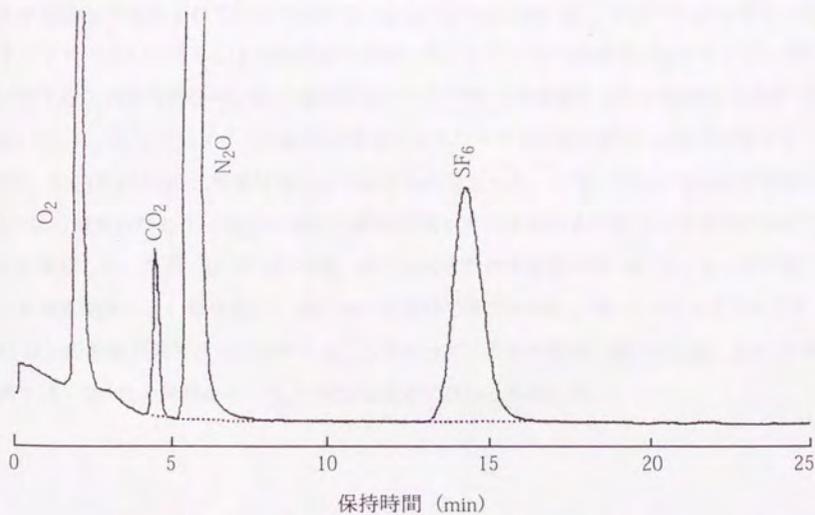


図 3-1-4 バックグラウンド大気中の微量成分のクロマトグラム  
(試料量: 170 mlSTP, 1996年2月・北海道試料)

### 3-2 検出感度

ハロゲン化メチルは、感度、大気中濃度の点で、3成分ともに、CFC類よりも測定が非常に困難である。CH<sub>3</sub>Br、CH<sub>3</sub>ClのECD感度はCFC-11の数100分の1であり、また、CH<sub>3</sub>Br、CH<sub>3</sub>Iの大気中濃度はCFC-11の10分の1から100分の1程度である。特にCH<sub>3</sub>Brは、現在大気中挙動の解明が急がれているが、大気中濃度、ECD感度ともに低く、実際に測定上で得られるECD応答は、CFC-11を1とすると0.0003程度と著しく小さいため(表3-2-1)、高精度な分析が困難となっている。

このような検出困難な化学種をより高感度で検出するために、ECDの条件をいくつか検討した。

まず検出器温度を変えることによる効果を検討したところ、CH<sub>3</sub>Br感度の温度依存性は比較的小さく、200℃から300℃の間でわずか2倍以内の上昇であった(図3-2-1)。また、CH<sub>3</sub>Clの場合には1/3に低下した。逆にCH<sub>3</sub>Iの場合ではわずかながら感度の上昇がみられた。

さらに、キャリアーガスにO<sub>2</sub>を添加することによりCH<sub>3</sub>Br、CH<sub>3</sub>ClのECD感度を向上させる試みが報告されていることから(Gunawardena, 文献40)、本研究においても、N<sub>2</sub>キャリアーガスに対するO<sub>2</sub>添加効果を検討した。モル当りの感度は、N<sub>2</sub>キャリアーガスに対するO<sub>2</sub>の添加率0~0.03%の範囲においてわずか2倍程度の上昇が認められたが(図3-2-2)、ベースラインノイズの急激な増大にともなってS/N比は逆に1/5以下に低下しており(0.03%のとき)、効果はほとんど認められなかった。一方、CH<sub>3</sub>Clは0.01%付近にS/N比の極大点があり、CH<sub>3</sub>Clの測定に限れば高感度化をはかる手段として有効であることを確認した。なお、HCFC-22では、さらに大きな増感効果が得られている。化学種ごとの増感効果の違いは今のところ十分には説明できていない。また、CH<sub>3</sub>Iについても、O<sub>2</sub>添加の増感効果はみられなかった。したがって、大気中濃度の低いCH<sub>3</sub>Br、CH<sub>3</sub>Iの測定では、S/N比の検討から、O<sub>2</sub>の添加は有効でないと判断した。

表 3-2-1 ハロゲン化メチル等の ECD ピーク面積  
(B.G. : バックグラウンド大気)

	感度比 (CFC-11=1)	B.G. 濃度 (pptv)	ピーク面積比 (CFC-11=1)
CH <sub>3</sub> Br	0.006	18	0.0003
CH <sub>3</sub> Cl	0.0005	800	0.001
CH <sub>3</sub> I	0.5	1	0.002
CFC-12	0.1	540	0.2
CFC-11	1	270	1
CFC-113	0.3	90	0.1
CFC-114	0.007	20	0.0005

検出器温度 = 300 (°C)

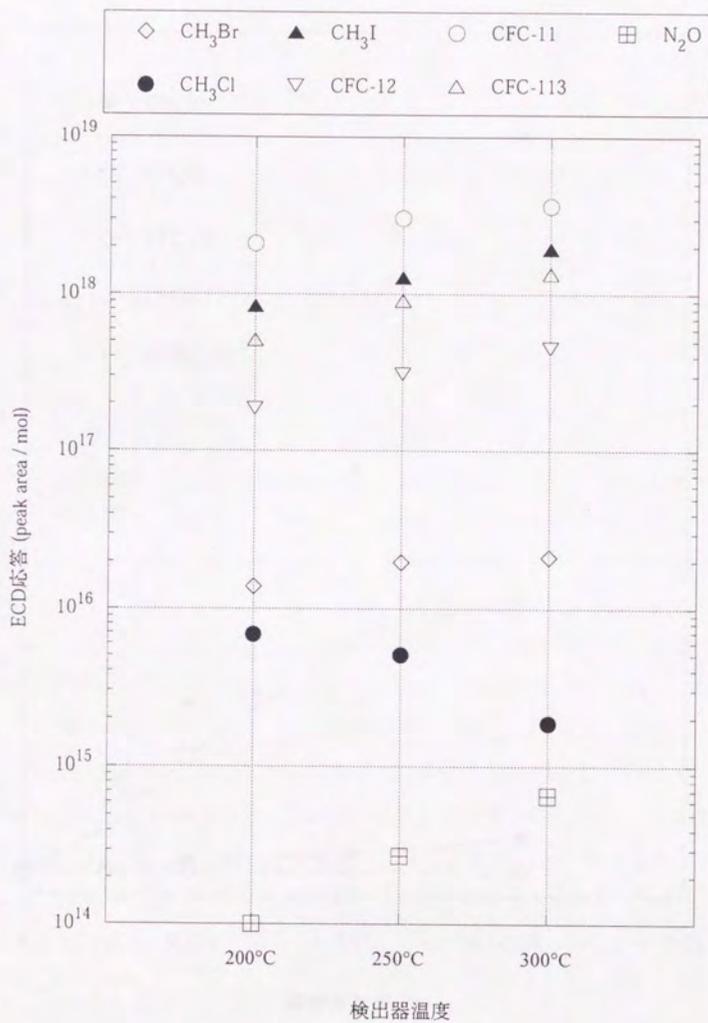


図 3-2-1 各成分の ECD 感度と検出器温度の関係

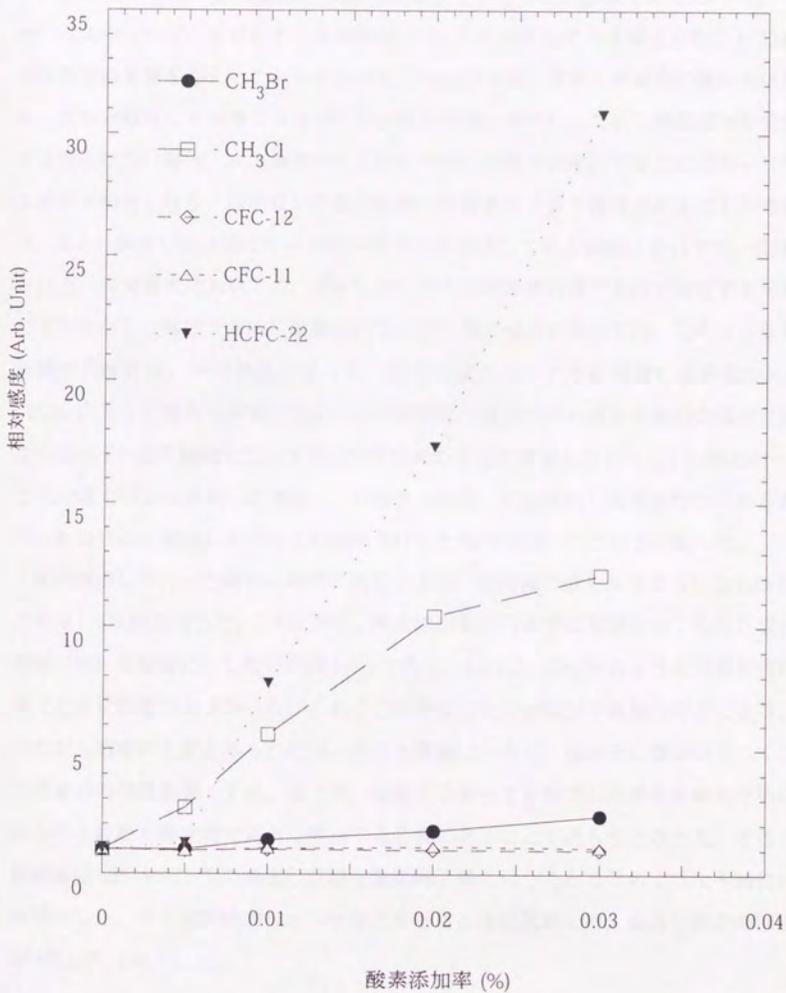


図3-2-2 CH<sub>3</sub>Br及びCFC類のECD感度 (O<sub>2</sub>添加効果)  
 (N<sub>2</sub>キャリアガス (流量40ml/min)、検出器温度300℃)

### 3-3 妨害成分

前記のように、 $\text{CH}_3\text{Br}$ の感度を積極的に上昇させることは困難であった。一方、キャリアーガス中にわずかに存在する不純物が、 $\text{CH}_3\text{Br}$ を始めとする各種化合物のECD感度に少なからぬ影響を与えることもわかった。Porapak Qは、非常に吸着能の強い充填剤であり、試料分離後も高沸点成分がカラム内に残存しやすい。これら残留成分を完全に取り除ききれない場合、次の測定時にこれらの成分が徐々に溶出することでキャリアーガス中の不純物となり、目的成分の検出感度に影響を与える可能性のあることが考えられる。また、焼出し処理後にキャリアーガスのみを流している状態においても、長時間（1日以上）の放置後においては、キャリアーガスの配管等の分析系内に存在する不純物がわずかながら分離カラム内に蓄積される。CFC類の検出においては、このような微量の不純物の存在は、検出感度にほとんど影響を与えないために問題にならなかったが、 $\text{CH}_3\text{Br}$ のように濃度が非常に低くかつ感度変化を受けやすい成分の検出の場合にはこのようなわずかな不純物についても再現性を高める上で障害となりうるということがわかった。そこで分離カラムの焼出し処理後、1日経過した後、再度焼出し処理を行ってから測定を行った場合と、焼出しを行わずに測定を行った場合の違いについて比較した。

再度焼出しを行った場合の感度のばらつきは、変動幅の最も大きかった $\text{CH}_3\text{Br}$ においても±1%以内となった。これに対し、再度焼出しを行わずに測定をおこなった場合の変動幅（%）を縦軸に示したのが図3-3-1であり、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{Br}$ のような水素を含む化学種でとくに影響が大きかった。これら含水素化合物の感度は不純物の存在により、わずかながら感度の上昇がみられたが、その上昇幅は小さく、毎回その量がばらつくことから定量の再現性を悪くする。従って、低感度であっても安定した感度を得るために、これらの不純物を測定前に完全に除去する必要があることが明らかとなった。そこで、比較的高温（約180℃）での焼出し処理を測定終了毎に行うことでこのような不純物の影響を除去した。その結果焼出しが不十分であったときに比較して、繰返し測定のみが1%以内に向上した。

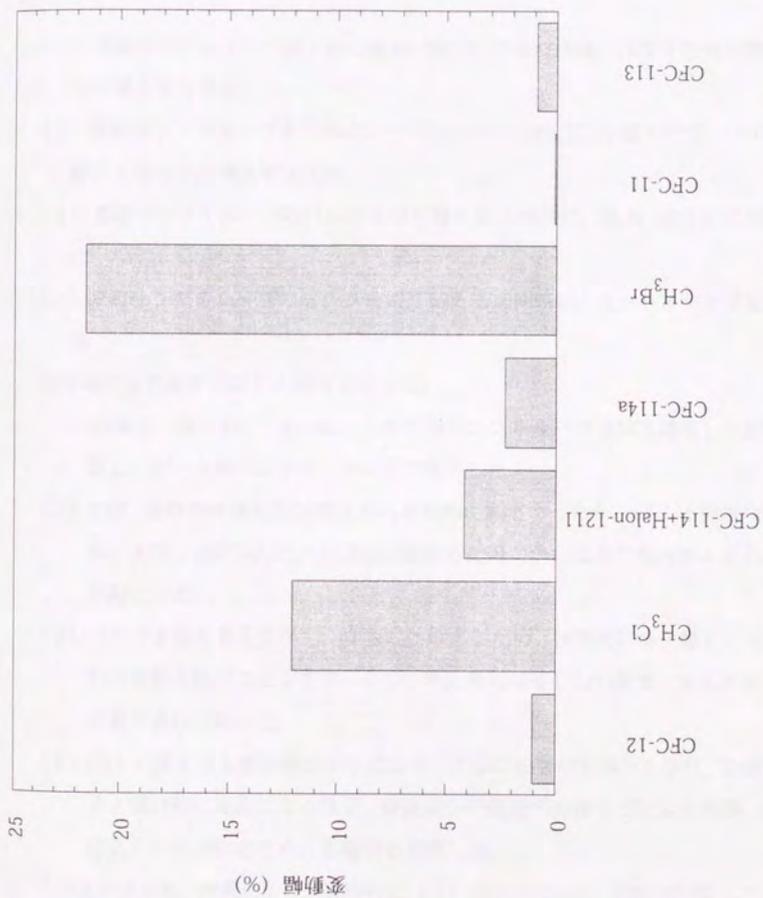


図3-3-1 Porapak Q分離カラムコンディショニング(焼出し)の有無により各化合物の測定時におけるECD感度を与える変動の大きさ(測定終了前に、180°Cで1時間焼出しを行った後の測定値を1とし、焼出しを行わなかった場合の測定値)

### 3-4 試料導入の際のロスを最大限に防ぐ方法

液体窒素温度で捕集した濃縮試料を、ロスなくGCに瞬間的に導入するために、いくつかの条件を検討した。

- (1) 濃縮サンプルループを十分に温水 (80°C) で温めた後、バルブを切り替えて速やかに導入する方法
- (2) 濃縮サンプルループを十分にコードヒーター (150°C) で温めた後、バルブを切り替えて速やかに導入する方法
- (3) 濃縮サンプルループのバルブを切り替えると同時に、温水 (80°C) で加熱する方法
- (4) 濃縮サンプルループのバルブを切り替えると同時に、コードヒータで加熱する方法

各方法による結果は以下の通りであった。

- (1) の場合、導入前に、約 10cm の長さのサンプルループ全体に濃縮した試料が拡散し、ピーク幅が広がり、S/N 比が低下した。
- (2) では、加熱の温度設定が変えられるため便利であったが、(1) と同様な問題がある。また、150°C 以上では  $\text{CH}_3\text{Br}$  を含めた幾つかの成分に熱分解と思われる現象が起こった。
- (3) バルブを切り替えてから、直ちに加熱するため、技術的に多少難しくなるが、試料の拡散を防ぐことができ、かつ、熱分解には達しない温度であるため、再現性が最も良好であった。
- (4) (3) の湯よりも熱容量が小さくなり、さらに加熱が不均一となり、急速に加熱すると部分的に高温になるなど、微量成分の吸着や分解などにより捕集・回収効率の低下がみられたため、不適切と判断した。

以上のような、結果により、最終的に (3) の手法により、測定を行なうこととした。

### 3-5 直線性

ECDにおける、 $\text{CH}_3\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、CFC-12、CFC-11の試料導入量とピーク面積の関係を図3-5-1に示した。各成分とも概ねよい直線性を示した。導入量で数倍程度の違いであれば、感度の直線性は保たれた。成層圏試料等の濃度の低い試料の測定の際に、通常の導入量（約100~200 mlSTP）より多く（最大で3倍程度）導入したとしても、感度の直線性には問題がないと考えられる。そのほか、HCFC-22、Halon-1301、Halon-1211、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{SF}_6$ についても、同様に良好な直線性が得られた。

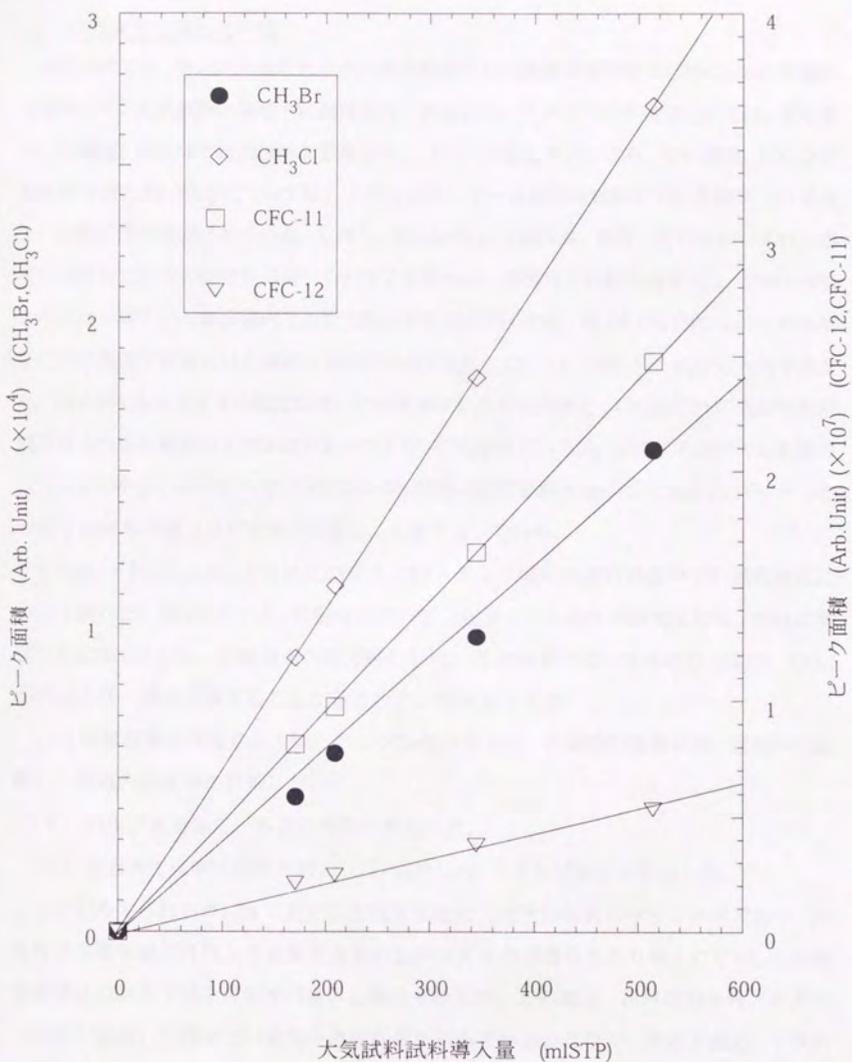


図 3-5-1 ECD における CH<sub>3</sub>Br、CH<sub>3</sub>Cl 及び CFC 類の  
試料導入量とピーク面積の関係  
(導入大気試料：1995 年 12 月 8 日、千葉県勝浦にて採取)

### 3-6 試料保存に関わる問題

本研究室では、南北両半球における大気中微量成分の挙動を解明するために、1980年頃から継続して、大気試料が採取され保存されてきた。バックグラウンド大気としては、北半球では北海道、南半球では南極昭和基地でサンプリングがなされてきた。その結果、CFCなど対流圏寿命の長い成分については、ステンレススチール製保存容器中での長期間（10年以上）の安定性が確認されている。しかし、 $\text{CH}_3\text{Br}$ のような沸点、極性、反応性のいずれもが高い成分についての安定性は調べられてこなかった。本研究での測定結果では、吸着・汚染あるいは分解といった容器内での変化を示す結果が得られた。図3-6-1は1989年から1996年までに北海道で採取された保存大気試料中の $\text{CH}_3\text{Br}$ 、CFC-11、CFC-12、 $\text{N}_2\text{O}$ の大気中濃度を、1996年3月から4月の間に測定した結果を示したものである。 $\text{CH}_3\text{Br}$ 以外の成分は試料間のばらつきの範囲内での変動が見られるが、 $\text{CH}_3\text{Br}$ については、1996年の試料の分析値のばらつきが小さいのに比べて、1995年以前の試料の測定値が大きくばらついており、かつその値は1996年の値に比べて殆どの場合、大きくなっている。

さらに、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{I}$ を含めたハロゲン化メチル3成分の保存容器中での濃度変化について調べた。図3-6-2では、容器中のハロゲン化メチル3成分の濃度変化を、同時に測定したCFC-12のピーク面積との比で表わした。この結果では、半年間に $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{I}$ が特に大きく濃度上昇することが示された。理由としては、

(1) 金属容器に吸着されていたハロゲン化メチルが、長期間の保存の後、壁面から脱離し、容器内気体中に拡散した。

(2) バルブを通して、外気の汚染がおこった。

(3) 容器内で化学反応等が起こり、ハロゲン化メチルが新たに生成した。

などが考えられるが、(3)で新たに生成するためには元の物質の存在が不明であり、(2)も保存容器周囲の外気よりも数倍濃度の上昇が見られる場合もあり考えにくい。(1)の理由が現在の時点では、可能性が高いと推定されるが、この場合、試料採取からどれだけの時間が経過した時までが大気中濃度が保たれるのか分からなく、問題が残る。いずれにせよ、従来の金属容器による保存手法では、1年以上の安定した保存は困難であるように思われる。但し、新しく製作した容器よりも、何度も試料採取に使用、排気を繰り返したもののほうが濃度変化が少ない様な傾向も見られており、容器内面の金属表面の状態等を検討していく必要がある。Montzkaらも濃度増加に関して、簡単な同様の報告をしているが(S. A. Montzkaら、文献41)、我々と同じ現象や原因によるものかどうかは不明である。

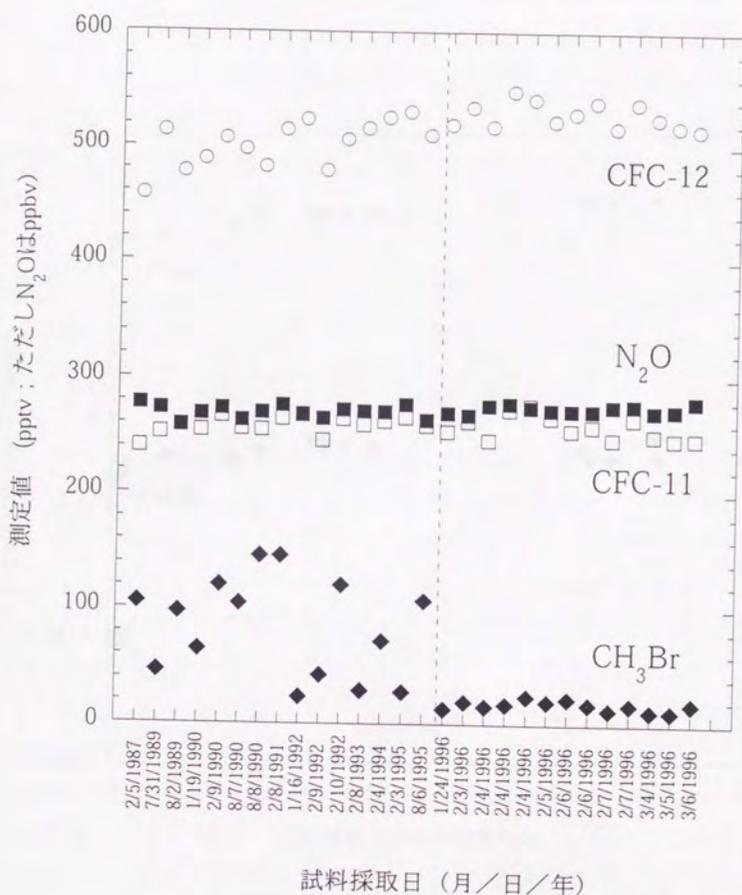


図 3-6-1 保存大気試料 (北海道で採取) の分析結果 (分析日 : 1996 年 3~4 月)

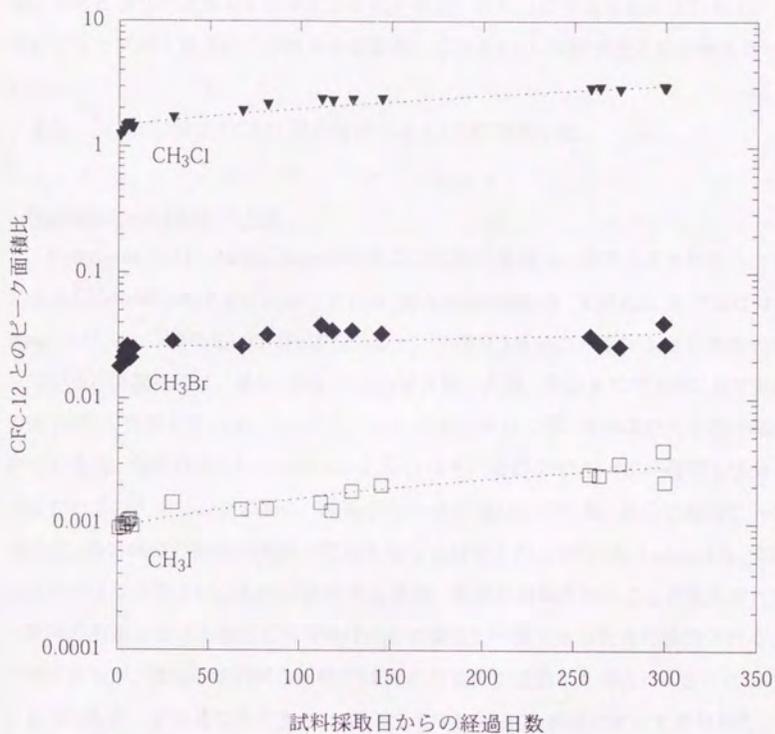


図 3-6-2 ステンレススチール製大気試料保存容器中のハロゲン化メチルの濃度変化 (CFC-12 とのピーク面積比)  
 大気試料：1995 年 11 月 1 日午後 9 時、東京上野公園にて採取。  
 試料容器：数回の試料捕集および排気を経た全金属製 12l 大気試料容器にて保存。

### 3-7 他の測定方法との比較

現在、大気中ハロゲン化メチルの濃度測定を行う手段としては、検出器に電子捕獲型検出器付ガスクロマトグラフ (GC/ECD) を使用する方法と、質量分析型検出器付ガスクロマトグラフ (GC/MS) を使用する方法があり、成分分離には、充填カラムを使用する手法とキャピラリーカラムを使用する手法がある。これらの手法を組み合わせ、いくつかのグループがそれぞれの分析方法を採用しているため、本研究法との比較を行った(表 3-7-1)。

また、GC/ECD 法と GC/MS 法の比較を表 3-7-2 に列記した。

#### Rasmussen and Khalil の方法

Rasmussen らは、Perkin-Elmer 3920B GC/ECD を使用し、ガラスキャピラリーカラムにより  $\text{CH}_3\text{Br}$  等の測定をおこなっている (R.A.Rasmussen ら, 文献 42)。カラムには、長さ 30m、シリコン系の SE-30 (J&W Scientific) で厚さ  $1 \mu\text{m}$  コーティングしたものを使用している。温度条件は、最初  $-60^\circ\text{C}$  で 2 分間保持した後、毎分  $8^\circ\text{C}$  で  $100^\circ\text{C}$  まで昇温、その後  $100^\circ\text{C}$  で維持している。クロマトグラムを見る限りでは、微量成分同士の分離はなされているが、保持時間 1.35 分の  $\text{N}_2\text{O}$ 、あるいはその後の CFC-12 (保持時間 2.15 分) の大きなピークのテイリングの上に  $\text{CH}_3\text{Br}$  のピークが重なっている。 $\text{N}_2\text{O}$  と他のピークが重なると、他の成分の ECD の感度が変化することは知られており (A. Zakisand ら, 文献 43)、 $\text{N}_2\text{O}$  のテイリング上に  $\text{CH}_3\text{Br}$  が存在する場合、感度が増幅されることが考えられる。同一試料の測定における繰返し再現性は  $\text{N}_2\text{O}$  の濃度が一定であるために維持されることが予想されるが、異なる試料間の比較では  $\text{N}_2\text{O}$  の濃度が変動した場合に、さらに  $\text{N}_2\text{O}$  ピークと  $\text{CH}_3\text{Br}$  ピークの重なり具合に応じて、 $\text{CH}_3\text{Br}$  の ECD 感度が変化する可能性がある。本研究では、 $\text{N}_2\text{O}$  及び  $\text{O}_2$  は、前段カラムにおける保持時間の違いにより有機ハロゲン化物と分離し、異なる後段カラムに流すことで、完全に分離し、かつ  $\text{N}_2\text{O}$  自体の定量もおこなっており、このような問題の可能性を解決している。さらに、Khalil らは、 $\text{CH}_3\text{Br}$  の検出に酸素添加を行って高感度化を図っているが (M. A. K. Khalil ら, 文献 10)、その測定方法の詳細 (Gunawardena, 文献 40) と、本研究における  $\text{O}_2$  添加効果の程度は、矛盾するものではない。しかし、 $\text{O}_2$  添加によるベースラインノイズの増大は著しく、0.03% の  $\text{O}_2$  添加で 20 倍にも達しており、彼等の条件 (1.4% の  $\text{O}_2$  添加) で  $\text{CH}_3\text{Br}$  を検出するには、感度増幅の効果と合わせて考えると、本研究の条件の約 5 倍の試料量を要する。

### W.W.Berg らの方法

Berg らは、Hewlett-Packard Model 5985 GC/MSにより SIM 法で測定を行っている (W. Berg ら, 文献 12)。分離には、長さ 30m、外径 0.255mm (J and W. Scientific) の fused silica キャピラリーカラムに非極性のシリコンを厚さ  $1.0 \mu\text{m}$  でコーティングしたものを使用している。温度条件は、最初に  $0^\circ\text{C}$  で 2 分間維持した後、毎分  $10^\circ\text{C}$  で  $150^\circ\text{C}$  まで昇温し、その後  $150^\circ\text{C}$  で 20 分間維持している。クロマトグラムの明示はないので分離状況の詳細はわからないが、微量成分の分離は達成されていると報告している。MS の特性上、ECD のようなピークの重なりによる感度の変動は受けにくいと考えられるが、一度に使用する試料量が 1000ml と大量であること、および分析誤差が最大 15% と報告していることから、MS の感度が低いためにおこる誤差が大きいものと推定される。試料量から換算すると、ECD による Rasmussen らの 500 mlSTP は、MS による Berg らの 2 分の 1 であり、かつ、測定誤差の大きさを比較すると、MS は同じ程度の測定精度を達成するのに十分な感度を得るには、ECD 法の 2 倍以上の試料量を要するといえる。Lal らは、GC/MS を使用して、 $\text{CH}_3\text{Br}$  の地上から成層圏までの高度分布を測定しているが (S. Lal ら, 文献 14)、1500 mlSTP の試料量用いているにも関わらず、高度 25km 以上については検出感度以下となり測定データがない。ECD を使用した本研究の条件では、35km までの高度分布の測定に成功し、25km 以上の高さにおいて  $\text{CH}_3\text{Br}$  及び  $\text{CH}_3\text{Cl}$  の増加傾向も初めて観測した。このように、バックグラウンド濃度 (10ppt レベル) では、ECD の方が感度および分離を厳密に制御できれば有利であるといえる。

### Singh らの方法

Singh らは、シリコン系の DC200 充填の、長さ 40ft、外径 1/4 インチのバックドカラムによる分離で、GC/ECD により、 $\text{CH}_3\text{Br}$  他を測定している (H. B. Singh ら, 文献 9)。報告されたクロマトグラム (Singh, 文献 44) によると、Rasmussen ら (R.A. Rasmussen ら, 文献 42) のものと同様、 $\text{N}_2\text{O}$  等のピーク上に  $\text{CH}_3\text{Br}$  のピークが重なり、感度の影響についての問題が懸念される。

このように、各グループごとに測定の条件は異なっている。方法の違いによる長所、短所を表 3-7-2 にまとめた。GC/MS は成分の直接同定が質量数により、可能であり、かつ、

質量選択をすることによって、ガスクロマトグラフでの完全分離ができない場合でも定量が可能な場合が多い。一方、ECDは、電子親和力の大きい化学種に対し選択的に高感度を示すため、対象物質によってはGC/MSよりはるかに高感度での検出が可能となる場合がある。ハロゲン化メチルの場合、CFC-11と較べて感度が約3桁小さい $\text{CH}_3\text{Br}$ においても、GC/MSより約10倍の高感度を示した。本研究のように極めて検出限界に近いような低濃度領域における定量分析を行うには、この感度の差が極めて重要であった。また、キャピラリーカラムは理論段数が大きく、同じ様な保持特性をもつ充填剤を使用した場合、バックドカラム（充填カラム）よりもはるかに分離能は高くなる。しかし、適正なカラム長さの調節や2段カラム構成など、自由な組み合わせをすることは困難であり、かつ、カラム流量がバックドカラムの数十分の一であるため、大量の試料の導入はできず、また、水の凝結によってカラム流量が不安定になるなどの問題がある。さらに低温濃縮を2段階で行う必要があり、再現性が悪くなる。あるいは、本研究のように、前段カラムの保持時間によって水を分離するなどの手法は採用しにくいといえる。このような理由により、本研究では、バックドカラムによる分離とECDによる検出でハロゲン化メチルの定量分析を行った。

以上のような問題点を、本研究では、微量成分の完全分離と $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ などのメインカラム（後段カラム1）からの除去及び焼出し時間の詳細な検討によって解決し、ECDの利点である感度の高さを生かしつつ、感度の安定化を実現し、ハロゲン化メチル3成分の測定の繰り返し誤差を5%以内に抑え、かつ試料量を少なくする（100~200 mlSTP）ことによって、同一試料の繰り返し測定を可能にし、高精度測定を可能にした。

表 3-7-1 各研究グループによる大気中ハロゲン化メチル測定法の比較

グループ	文献番号	検出器	必要な試料量 (mlSTP)	精度 (繰返し再現性)
Singh ら	38	ECD	400	CH <sub>3</sub> Cl : ± 7% CH <sub>3</sub> Br : ± 10% CH <sub>3</sub> I : ± 20%
Berg ら	7	GC-MS	1000	CH <sub>3</sub> Br : ± 15%
Khalil ら	4	ECD / O <sub>2</sub> 添加	800	CH <sub>3</sub> Br : ± 5%
本研究		ECD	200	CH <sub>3</sub> Cl : ± 3% CH <sub>3</sub> Br : ± 3% CH <sub>3</sub> I : ± 5%

表3-7-2 ハロゲン化メチルの濃度測定における分離測定法の比較

測定法	GC/ECD	GC/MS
感度	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 検出限界 = 0.1 pptv (大気試料 21 STP)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 検出限界 = 1 pptv (大気試料 21 STP)</li> </ul>
長所	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 高感度であること</li> <li>・ 装置が比較的安価</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 成分同定が直接可能</li> <li>・ 完全分離しなくても定量可能</li> </ul>
短所	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 定量には完全分離が必要</li> <li>・ 不純物により感度が不安定になる場合あり</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 装置が比較的高価</li> <li>・ 検出感度が ECD より低い</li> </ul>

### 3-8 ハロゲン化メチル以外の化学種の分析法

本研究では $\text{CH}_3\text{Br}$ を主として、ハロゲン化メチルの大気中濃度の分析法の開発に重点をおいて研究を進めてきた。しかし、 $\text{CH}_3\text{Br}$ および $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{I}$ の大気中挙動を理解するには、これらの成分と大気中の挙動が類似の成分や、逆に全く相関をもたないような成分を同時に分析することも、その時、その場所の大気の状態を総合的に把握するために有用である。こうした観点から、上記の3成分以外の大気中微量成分の分析も同時に行うことを試みた。

対象としたのは、装置の都合上ECDに感度を有するような成分であり、表3-8-1のような化合物が候補となり、検出あるいは定量可能となった。

これら成分を同時に分離定量するために、前述のような、前段カラムPorapak Q (1.0m)及び後段カラム1 (Porapak Q (1.5m))、後段カラム2 (Unibeads C (1.5m)) からなる2段カラム構成と、2系統のECD検出器を使用した。

#### 無機ガス類 ( $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{SF}_6$ )

無機ガス類の分析には、後段カラム2、ECD-2を使用した。

ハロゲン化メチル以外では、とくに $\text{N}_2\text{O}$ の分析に工夫を要した。 $\text{N}_2\text{O}$ は、大気中濃度は約300ppbv程度と、ハロカーボン類に比較すれば比較的高濃度であるが、ECD感度に特別な挙動を示すことがわかった。GC/ECDには $\text{N}_2$ キャリアー-ガスを使用した。カラムの焼出し処理の温度、時間に依存して不規則に感度に変化する現象が見られたことから、逆に、 $\text{N}_2$ キャリアーガスに対して、積極的に不純物(添加ガス)を添加してECD感度の変化を検証した。その結果 $\text{O}_2$ の添加に関してはほとんど感度変化が起きなかったのに対し、 $\text{CH}_4$ を $\text{N}_2$ キャリアーガスに添加した場合には著しく感度変化することがわかった(図3-8-1)。 $\text{CH}_4$ は炭化水素の1つであり、 $\text{N}_2\text{O}$ の分析時には炭化水素類も多種、同時にカラム中に存在するものと考えられる。また、高沸点の成分が前の測定の後の焼出しによって完全に除去できなかった場合、この成分が $\text{CH}_4$ と同じような役割を果たすことによって $\text{N}_2\text{O}$ の感度を変化させる可能性が考えられる。キャリアーガスには高純度 $\text{N}_2$ を使用し、さらに、モレキュラーシーブや活性炭などの精製カラムを通して清浄化をはかっているが、長時間(24時間以上)にわたり、低温のカラムに流し続けると、わず

かながら、分離カラム中に微量成分の蓄積が見られた。このような成分がある条件下で  $N_2O$  の分析を行うと、濃度は見かけ上、著しく高く検出された。結局、 $CH_4$  を 5% 程度添加することによって、ECD における  $N_2O$  の感度は非常に安定することがわかり、これによって、 $N_2O$  の高精度定量分析（繰返し誤差  $\pm 0.1\%$  以内）が可能となった。

また、Porapak Q のようなポラスポリマー系のカラムでは、 $N_2O$  と  $SF_6$  の分離はほぼ不可能であり、このような分離法での ECD による分析は  $SF_6$  の分だけ過大評価している可能性が示唆された。

さらに、 $N_2O$  は  $CO_2$  とは分子量がほぼ等しいため、ガスクロマトグラフ上での分離は難しい。 $CO_2$  の ECD 感度は比較的小さいが濃度は  $N_2O$  の 1000 倍程度大きいため、ピークの大きさは同等であった。通常分離条件では  $CO_2$  より  $N_2O$  の方がわずかに後に溶出するため、分離が悪い場合には  $CO_2$  のテイリングの上に  $N_2O$  が重なることになる。

しかし、感度の温度依存性は、この両成分の間に逆相関があることがわかった（図 3-8-2）。ECD の温度を 200~300 度で変化させると、温度が高い程  $CO_2$  の感度は下がり、 $N_2O$  の感度は上昇した。この結果、ECD の温度を高温（300℃）に設定することによって、 $CO_2$  のピークを抑え、 $N_2O$  の高感度化がはかられた。

表 3-8-1 本研究で測定を試みた化合物

化合物	構造式	大気中濃度の オーダー (v/v)	GC 保持時間* (min)	分離カラム
臭化メチル	CH <sub>3</sub> Br	10 <sup>-11</sup>	18.5	Porapak Q
塩化メチル	CH <sub>3</sub> Cl	10 <sup>-10</sup>	12.0	Porapak Q
ヨウ化メチル	CH <sub>3</sub> I	10 <sup>-12</sup>	31.0	Porapak Q
CFC-11	CCl <sub>3</sub> F	10 <sup>-10</sup>	23.0	Porapak Q
CFC-12	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	10 <sup>-10</sup>	10.0	Porapak Q
CFC-113	CCl <sub>2</sub> FCClF <sub>2</sub>	10 <sup>-11</sup>	43.0	Porapak Q
CFC-114	CClF <sub>2</sub> CClF <sub>2</sub>	10 <sup>-11</sup>	16.0	Porapak Q
CFC-114a	CCl <sub>2</sub> FCF <sub>3</sub>	10 <sup>-12</sup>	17.0	Porapak Q
HCFC-22	CHClF <sub>2</sub>	10 <sup>-10</sup>	7.0	Porapak Q
Halon-1301	CBrF <sub>3</sub>	10 <sup>-12</sup>	6.0	Porapak Q
Halon-1211	CBrClF <sub>2</sub>	10 <sup>-12</sup>	15.5	Porapak Q
二酸化炭素	CO <sub>2</sub>	10 <sup>-4</sup>	4.5	Unibeads C
一酸化二窒素	N <sub>2</sub> O	10 <sup>-7</sup>	5.7	Unibeads C
六フッ化硫黄	SF <sub>6</sub>	10 <sup>-12</sup>	14.5	Unibeads C

\*GC 条件

キャリアーガス (N<sub>2</sub>) 流量: 毎分 40ml。

前段カラム (Porapak Q, 外径 1/8inch, 長さ 1.0m): 60℃で 4 分維持した後、毎分 12℃で 110℃まで昇温しその後 110℃で維持。

後段カラム 1 (Porapak Q, 外径 1/8inch, 長さ 1.5m): 130℃で一定。

後段カラム 2 (Unibeads C, 外径 1/8inch, 長さ 1.0m): 130℃で一定。

後段カラム 1 と後段カラム 2 の下流にはそれぞれ別の検出器 (ECD-1, ECD-2) を接続。ECD-2 は N<sub>2</sub>O 感度の安定化のために 5% の CH<sub>4</sub> を検出器の直前で添加した。

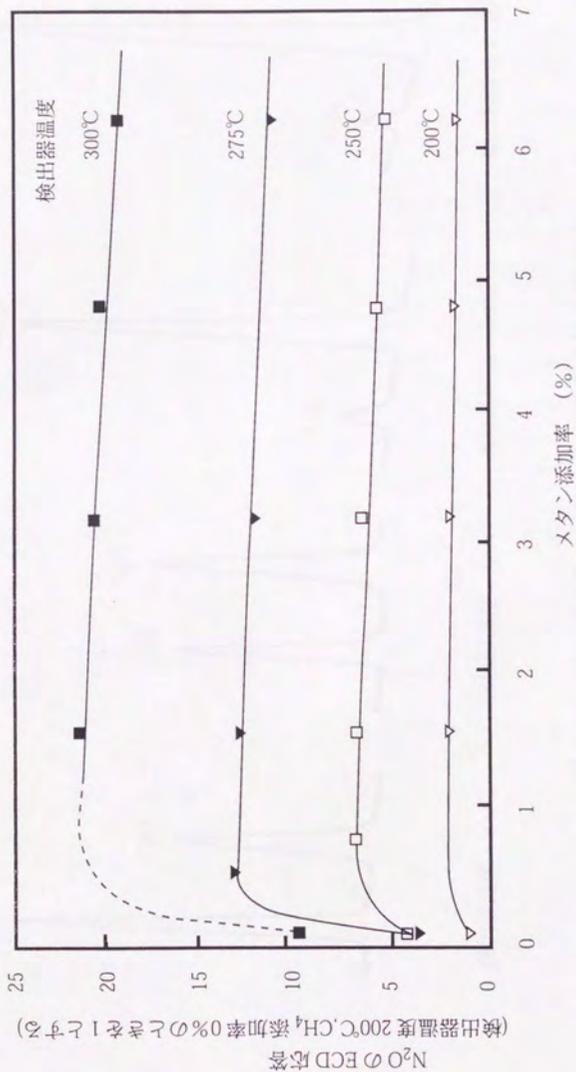


図3-8-1 N<sub>2</sub>キャリアーガスにおけるN<sub>2</sub>OのECD検出感度に及ぼす検出器温度とメタン添加率の影響

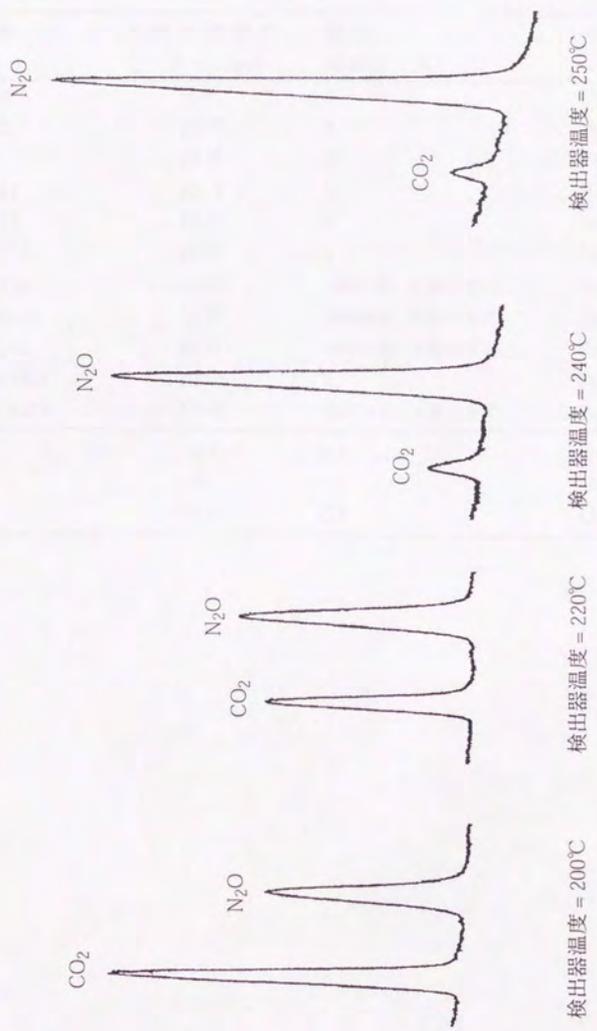


図3-8-2  $N_2O$  と  $CO_2$  の ECD 検出感度の検出器温度依存性  
 ( $CO_2$  : 350ppmv,  $N_2O$  : 320ppbv)

表 3-8-2 大気中微量成分濃度の測定精度

化合物	大気中濃度の オーダー (v/v)	繰返し 再現性 (%)	分離カラム
CH <sub>3</sub> Br	10 <sup>-11</sup>	3	Porapak Q
CH <sub>3</sub> Cl	10 <sup>-10</sup>	3	Porapak Q
CH <sub>3</sub> I	10 <sup>-12</sup>	5	Porapak Q
CFC-11	10 <sup>-10</sup>	1	Porapak Q
CFC-12	10 <sup>-10</sup>	1	Porapak Q
CFC-113	10 <sup>-11</sup>	1	Porapak Q
CFC-114	10 <sup>-11</sup>	同時分析・定量できず	Porapak Q
CFC-114a	10 <sup>-12</sup>	同時分析・定量できず	Porapak Q
HCFE-22	10 <sup>-10</sup>	同時分析・定量できず	Porapak Q
Halon-1301	10 <sup>-12</sup>	5	Porapak Q
Halon-1211	10 <sup>-12</sup>	同時分析・定量できず	Porapak Q
CO <sub>2</sub>	10 <sup>-4</sup>	0.1	Unibeads C
N <sub>2</sub> O	10 <sup>-7</sup>	0.1	Unibeads C
SF <sub>6</sub>	10 <sup>-12</sup>	0.5	Unibeads C

### 3-9 第3章のまとめ

以上のような高精度化の検討により、 $\text{CH}_3\text{Br}$  および  $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{I}$  のバックグラウンドレベルでの定量測定方法を開発した。全体の誤差は  $\pm 5\%$  以内であった。一回の測定に使用する試料量 (100~200 mlSTP) は他の報告例より 1/2~1/5 程度の少量となり、同一試料の繰り返し測定が容易となった。

$\text{CH}_3\text{Br}$  は CFC 等と比較すると濃度は小さく、ECD における感度は 10 分の 1 以下となるため、ピーク強度は非常に小さくなる。したがって、正確な定量には各成分の完全な相互分離が必要であり、分離条件の詳細な調整のために、2 本のカラムを独立して別々に温度制御し、定温条件での各成分の保持時間のデータを基に昇温時の保持挙動の見積りを行い、最適分離条件を定めた。また CFC 等のピークの谷間或いはピーク上に重なって検出されると互いに感度に影響を及ぼしあう可能性もあるため、この観点からも完全な分離は必要であった。 $\text{O}_2$  添加による感度増幅効果についても検討したが、 $\text{CH}_3\text{Br}$  では  $\text{CH}_3\text{Cl}$  の約 6 分の 1 程度の増幅効果にとどまり、SN 比では逆に低下が見られたため、採用しなかった。 $\text{CH}_3\text{Br}$  のようにピーク強度がきわめて小さい成分で感度自体も他の成分の共存等により変動しやすい化合物の検出には、GC 上の完全分離が不可欠であるといえる。

## 第4章 大気中の臭化メチル、塩化メチル及びヨウ化メチル等の濃度測定結果、ならびに分布、変動及び挙動

### 4-1 試料採取と濃度測定

前章までに記述した手法、装置を用いて、各種の大気試料を分析した。バックグラウンドレベルのハロゲン化メチル濃度や、大気球実験による鉛直分布データ、あるいは都市における連続測定により得られた経時変化と、同時に測定した他成分との相関も調べた。

測定は、1996年1月から3月に北海道および南極昭和基地で採取したバックグラウンド試料約10試料、鉛直分布を求めるための高度0～35kmの大気球採取試料（約10試料）、1995年10～11月の東京都心部の連続採取試料（約120試料）の分析を行った。

さらに、太平洋岸の連続した地域での測定を行い、大気中微量成分の2次元的な分布を検証した。

北海道および南極の試料では、他の報告とほぼ同レベルの濃度分布であった。また都市における測定では人間活動に伴う発生源の存在が認められた。また、大気球試料では地表から成層圏（35kmまで）の鉛直分布が得られた。

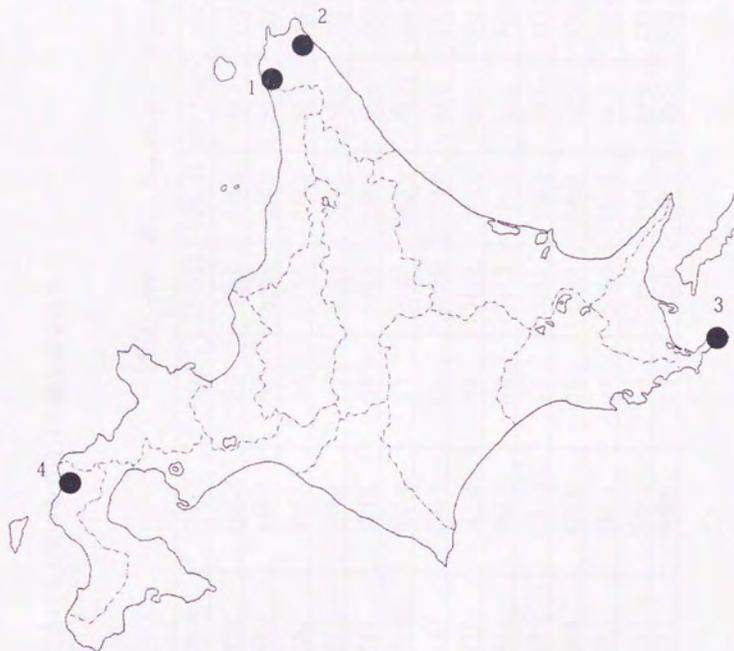
#### 4-2 北海道における測定結果

大気中微量成分の全球的平均濃度を見積もるために、当研究室では15年以上にわたり、北海道および南極昭和基地において、バックグラウンド大気試料を採取し、これらの中のCFC、塩素化合物、ハロン、代替フロン等の測定及び保存を行ってきた。CH<sub>3</sub>Br、CH<sub>3</sub>Cl、CH<sub>3</sub>Iの測定にもこれらの保存大気試料の分析を試みた。他成分の分析は、通常、夏と冬の年2回の試料採取の後、1~3ヶ月の間に分析が行われてきたが、これらのハロゲン化メチルに関しては、分析装置の完成に伴って1996年から分析を開始し、過去にさかのぼって分析を行った。

試料採取は、全金属製の2ないし12lのバルブ付き試料容器を予め真空に排気しておき、採取地においてバルブを開いて外気を大気圧にまで導入するグラブサンプリングで行われている。

ベローズポンプなどを用いることで2~3気圧まで加圧する方法を採用している報告もあるが、汚染の影響がみられることから、できる限りこのような汚染の可能性を排除するために、これまでグラブサンプリングによる試料採取が行われてきた。しかし、ハロゲン化メチルの分析にはCFCより数倍多い試料の導入が必要であることから、将来的には汚染の影響を受けずに加圧試料採取を可能にする方法の開発も必要であると考えられる。

表4-2-1に1996年冬の北海道各地での採取試料の測定結果を示す。各地点（稚咲内、稚内、納沙布岬、瀬棚）はいずれも都市から離れた日本海、オホーツク海及び太平洋に面し、採取地を図4-2-1に示す。



採取地	緯度 (°N)	経度 (°E)
1 . 稚咲内	45.07	141.37
2 . 稚内 (峰岡)	45.26	142.07
3 . 納沙布岬	43.23	145.49
4 . 瀬棚	42.33	139.54

図 4-2-1 北海道における大気試料採取地

表4-2-1 北海道における大気中微量成分の濃度測定結果  
(1996年1月～3月)

(単位: pptv、但し、N<sub>2</sub>Oはppbv、SF<sub>6</sub>は任意)

採取地	採取年月日	CH <sub>3</sub> Br	CH <sub>3</sub> Cl	CH <sub>3</sub> I	CFC-12	CFC-11	CFC-113	N <sub>2</sub> O	SF <sub>6</sub>
納沙布岬	1996年2月6日	22.8	1226.4	0.6	530.0	255.4	81.8	272.7	517.3
納沙布岬	1996年2月6日	18.0	847.8	0.6	540.0	259.0	83.5	272.6	518.1
納沙布岬	1996年2月7日	13.1	618.2	0.4	517.9	248.1	80.4	276.5	507.0
納沙布岬	1996年2月7日	17.7	784.0	0.7	539.1	265.6	84.3	277.3	530.4
納沙布岬	1996年3月6日	18.2	525.3	0.9	516.3	248.4	81.6	280.6	517.3
瀬棚	1996年2月3日	19.6	893.8	0.5	535.0	262.9	83.4	268.3	491.3
稚咲内	1996年1月24日	13.4	706.7	0.5	520.0	254.0	81.0	270.0	476.9
稚咲内	1996年2月4日	17.6	926.2	0.3	549.4	272.9	85.1	278.3	542.1
稚咲内	1996年2月4日	24.4	930.7	0.6	542.3	276.9	87.6	275.0	539.2
稚咲内	1996年2月5日	19.9	1151.4	0.7	523.6	266.4	83.8	272.9	531.9
稚内(峰岡)	1996年2月4日	15.6	619.4	0.6	518.4	246.7	80.8	276.5	505.1
稚内(峰岡)	1996年3月4日	12.1	655.2	0.3	526.0	251.3	83.2	272.0	517.5
稚内(峰岡)	1996年3月5日	11.7	626.1	0.4	519.1	248.2	81.9	272.8	516.8
全試料平均値		17.2	808.6	0.5	529.0	258.1	83.0	274.3	516.2

#### 4-2-1 CH<sub>3</sub>Br

北海道におけるCH<sub>3</sub>Brの濃度測定結果は、試料採取時期が一ヶ月以上に及んでいるにもかかわらず、その変動幅はかなり小さく、11~25pptvの範囲であった。北海道(北半球中緯度)の大気中CH<sub>3</sub>Brの平均濃度は約17pptvであり、他地域における他グループのデータによるバックグラウンド濃度測定の値とほぼ同じか、やや高めの値であった。時刻、曜日にほとんど依存しない安定な測定結果が得られたことから、この地域の試料が概ねバックグラウンド大気を反映したものであると思われる。CH<sub>3</sub>Brは、第1章で述べたように、各種発生源があり、都市と郊外、農地、自然林、或いは、海岸域とで、どちらが濃度が高いかは単純には予測できない。これまでの報告によるCH<sub>3</sub>Brのバックグラウンド濃度測定結果は、全て、都市から遠く離れた海岸域、或いは海洋上における測定値である。しかし、CH<sub>3</sub>Brの全放出量の約30%以上は海洋からの発生であると見積もられており(第1章)、海岸域、及び海洋上はCH<sub>3</sub>Br濃度が内陸よりも高くなる可能性がある。全球的に考えると、海洋の占める面積は約70%程度と大部分を占めるという意味では海洋における濃度が全球平均に近いものと解釈される。ただし、この仮定は海洋起源の見積りの幅に大きく左右される。

したがって、この結果のみではバックグラウンド濃度や全球平均濃度を決定することはできない。今後、内陸域、砂漠、都市、農地等様々な土地利用、地勢の領域における測定を実施していく必要がある。

#### 4-2-2 CH<sub>3</sub>Cl及びCH<sub>3</sub>I

CH<sub>3</sub>Clについては、天然起源(海洋、バイオマス燃焼)がほぼ支配的であるとされる。北海道における測定結果は525~1226ppt、平均濃度は809pptvであった。WMOの報告による現在全球平均濃度は約600pptvとされているが(WMO,文献2)、これと比較すると、やや高い値が検出されている。この増加分を説明できるような人工的なCH<sub>3</sub>Clの放出源は今のところ特定できないし、局地的影響を避けて大気試料が採取されているので、その原因は未だ明らかではない。CH<sub>3</sub>BrとCH<sub>3</sub>Clの相関をプロットすると(図4-2-5)、増加、減少の傾向が似ていることがわかる。人工的にこれらの両成分が同時に放出されることも考えにくく、これは、天然における共通の生成・消滅の挙動を示しているものと解釈できる。また、この共通の増減傾向は、稚咲内、及び納沙布岬という全く離れた採取地点(図4-2-1)の両方で得られていることから、発生源は陸源とは考えにくく、これ

らの成分の濃度を支配するのは海洋であると考えられる。

また  $\text{CH}_3\text{I}$  の北海道における濃度は、 $0.3\sim 0.9$  pptv であり、平均濃度は  $0.4$  pptv であった。 $\text{CH}_3\text{I}$  は、光解離により速やかに分解されるため、大気中寿命は約 1 週間程度とされ、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{Br}$  (約 1~2 年) よりはるかに短い。このため、冬季など、生物活動が夏季よりも小さいと考えられる時に大気中濃度は小さくなると推定される。また、ほぼ同時期に日本の最南端の波照間島 ( $24^\circ\text{N}$ 、 $124^\circ\text{E}$ ) で採取された試料中の  $\text{CH}_3\text{I}$  濃度は  $1.6$  pptv (1995 年 12 月 21 日) となり、3 倍の高濃度を示したことから、このような、天然起源 (海洋) であって、かつ短寿命であることが示された。また、 $\text{CH}_3\text{Br}$  との間には  $\text{CH}_3\text{Cl}$  の場合と同じような相関関係が得られ、これら 3 成分が相互に発生のメカニズムが関わっていることが示唆された。

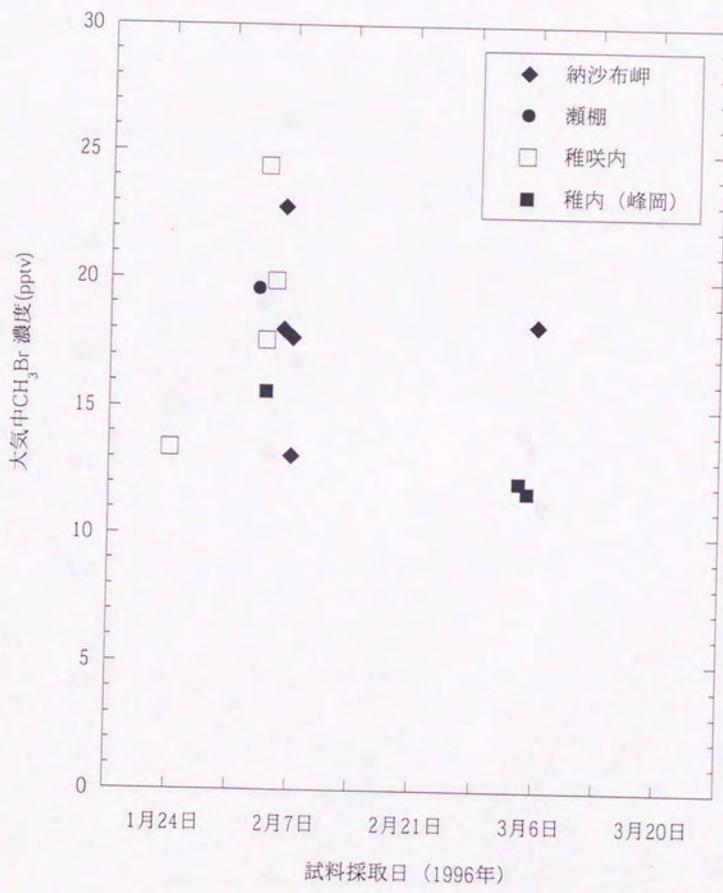


図 4-2-2 北海道における大気中臭化メチルの濃度測定結果 (1996年1~3月)

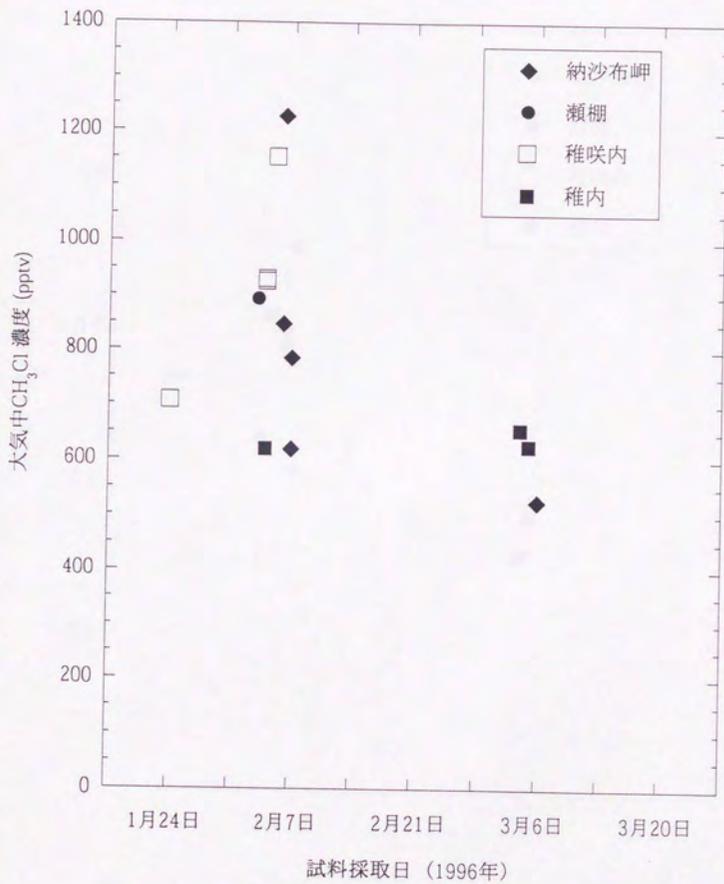


図 4-2-3 北海道における大気中塩化メチルの濃度測定結果  
(1996年1~3月)

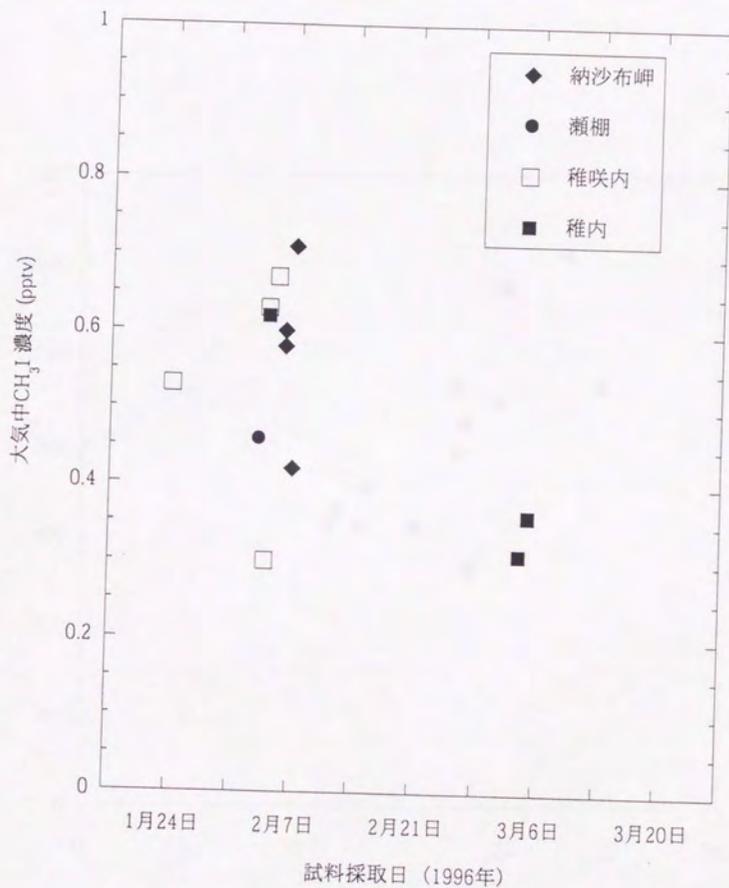


図 4-2-4 北海道における大気中ヨウ化メチルの濃度測定結果 (1996年1~3月)

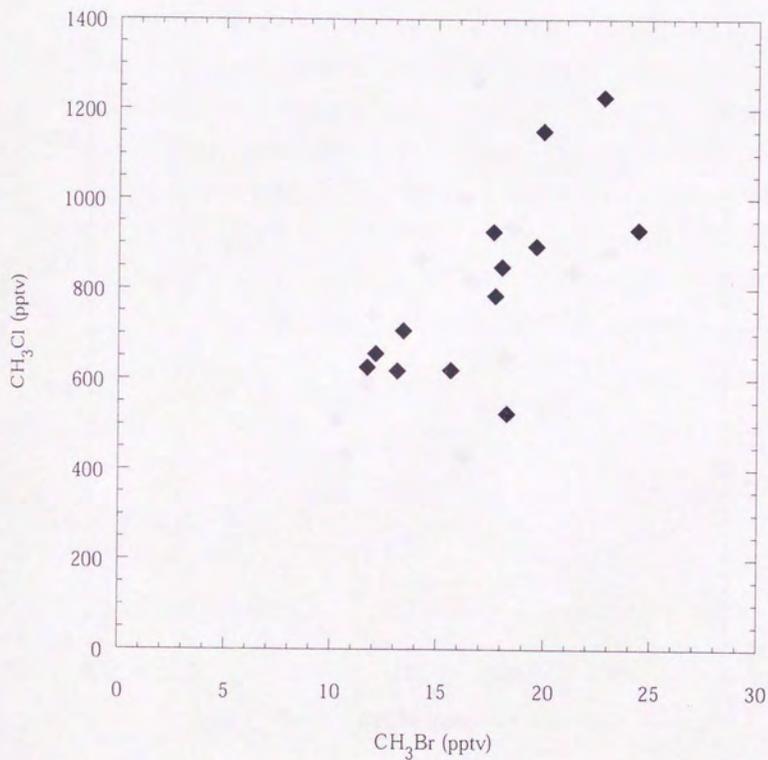


図 4-2-5 北海道において 1996 年 1~3 月に観測された大気中のハロゲン化メチル濃度の相関 (CH<sub>3</sub>Br と CH<sub>3</sub>Cl)

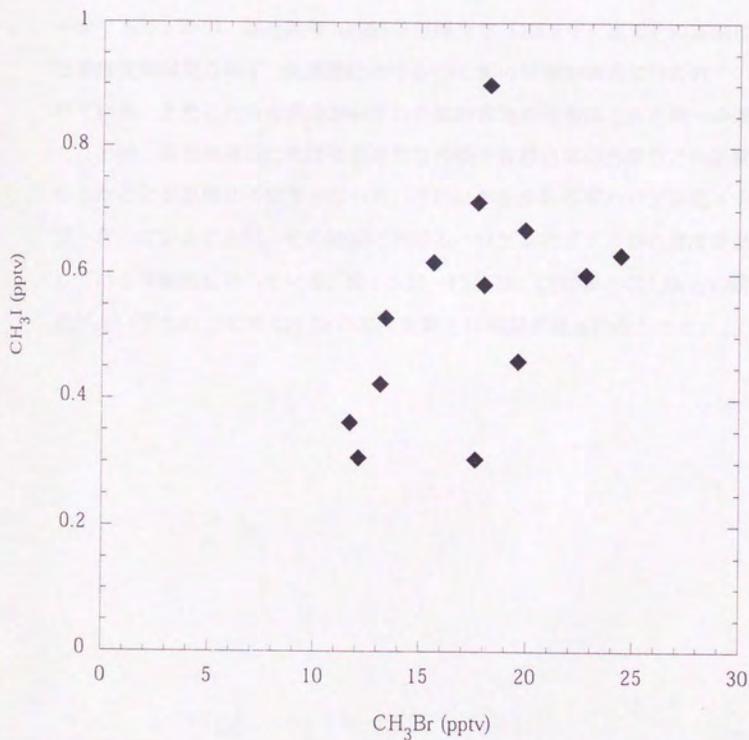


図 4-2-6 北海道において 1996 年 1~3 月に観測された大気中のハロゲン化メチル濃度の相関 (CH<sub>3</sub>Br と CH<sub>3</sub>I)

#### 4-2-3 CFC類

ハロゲン化メチルのほか、完全に人工起源物質であるCFC類についても測定を行なった(図4-2-7~9)。CFC-11、CFC-12、CFC-113は特定フロンとして先進国では1995年末で国際的に生産が全廃された化合物であり、試料採取時期(1996年1~3月)は全廃直後に相当する。代替フロン類への移行がかなりすすんでいるためか、これらの成分の濃度分布は極めて均一であった。都市大気においてはいくらか濃度変動が見られるが、都市から遠く離れたこれらの地域では、天候、風向きなどを問わず、これら3成分ともほぼ一定であり、かつ、最近数年(1990年以降今年(1996年)まで)の期間においてほとんど濃度変動は見られず、先進国におけるCFC類の規制が確実に行われていることを裏付けている。またこれらの成分がいずれの試料容器からもほとんど同一の濃度が検出されたことは、採取地周辺における局地的な汚染や容器自体の汚染などの影響が極めて小さかったことを証明する結果となった。それにもかかわらずハロゲン化メチル類がある相関を有していることは、その地域におけるハロゲン化メチル類の濃度変動を正しく反映している可能性を示している。図4-2-10~12には、CFC類と $\text{CH}_3\text{Br}$ との濃度相関を示したが、いずれのCFCも $\text{CH}_3\text{Br}$ の濃度変動とは相関が見られなかった。

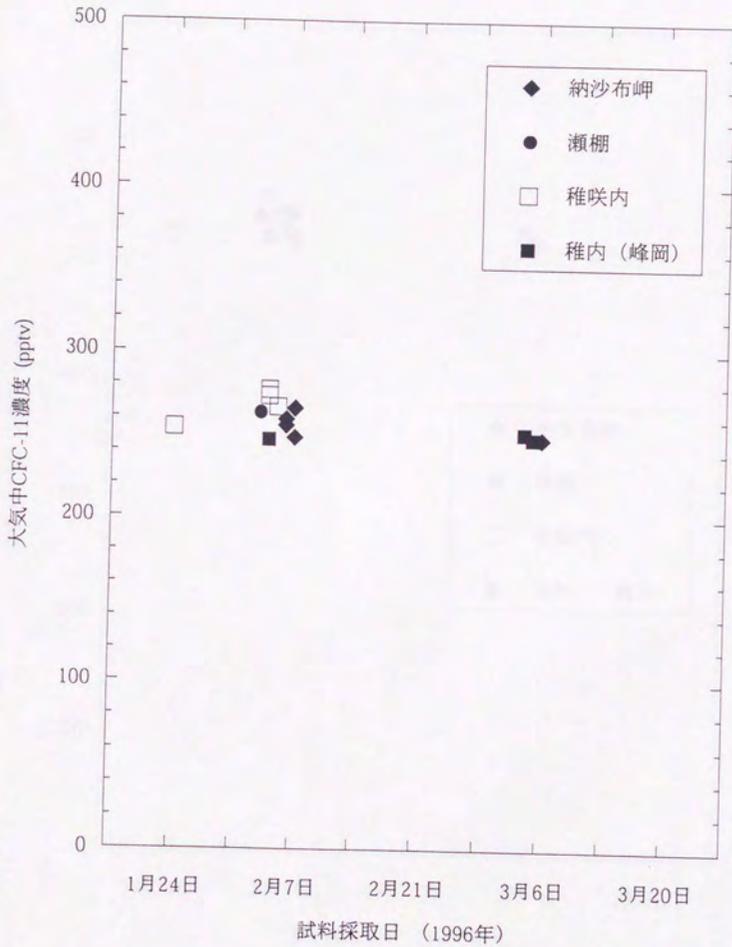


図 4-2-7 北海道における大気中 CFC-11 の  
濃度測定結果 (1996年 1~3月)

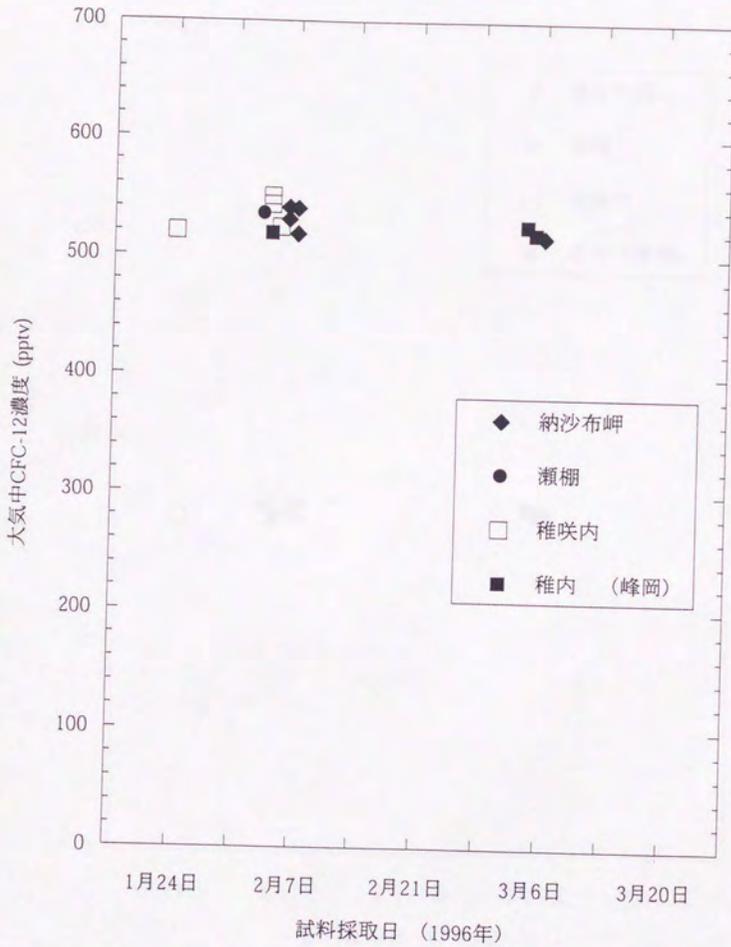


図4-2-8 北海道における大気中CFC-12の濃度測定結果 (1996年1~3月)

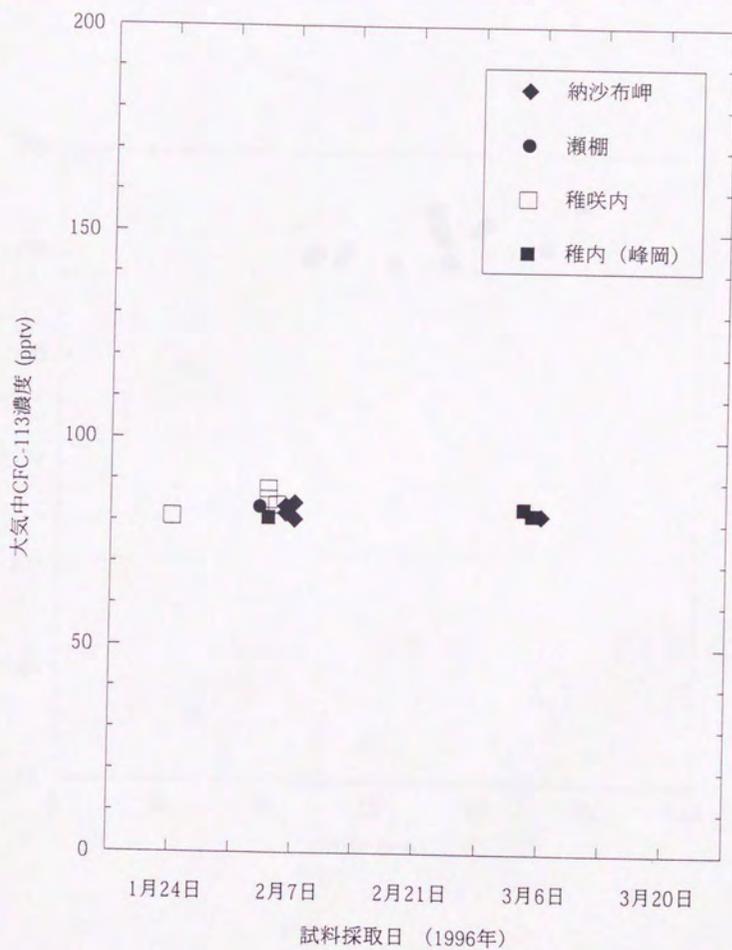


図 4-2-9 北海道における大気中 CFC-113 の濃度測定結果 (1996 年 1~3 月)

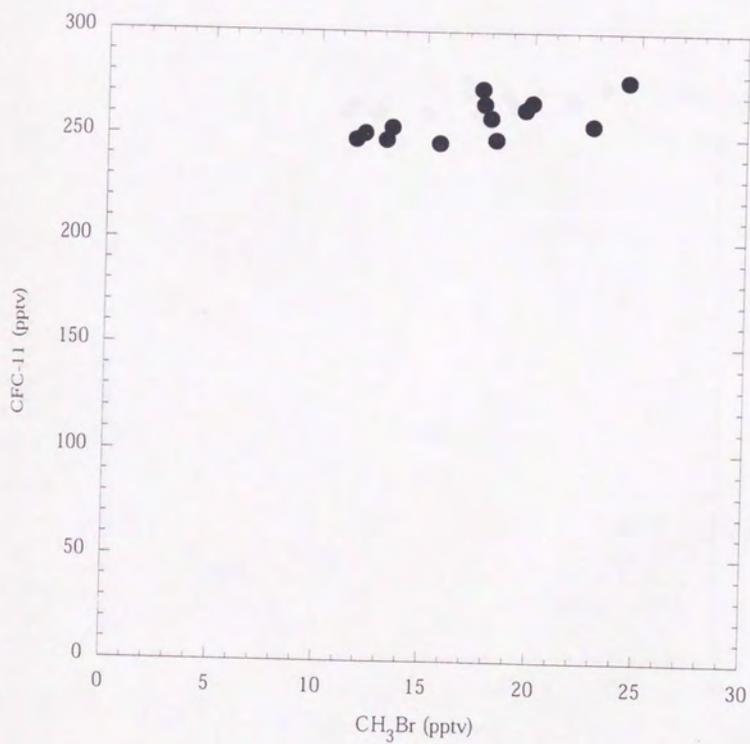


図 4-2-10 北海道における大気中  $\text{CH}_3\text{Br}$  と CFC-11 の濃度相関  
(1996 年 1~3 月)

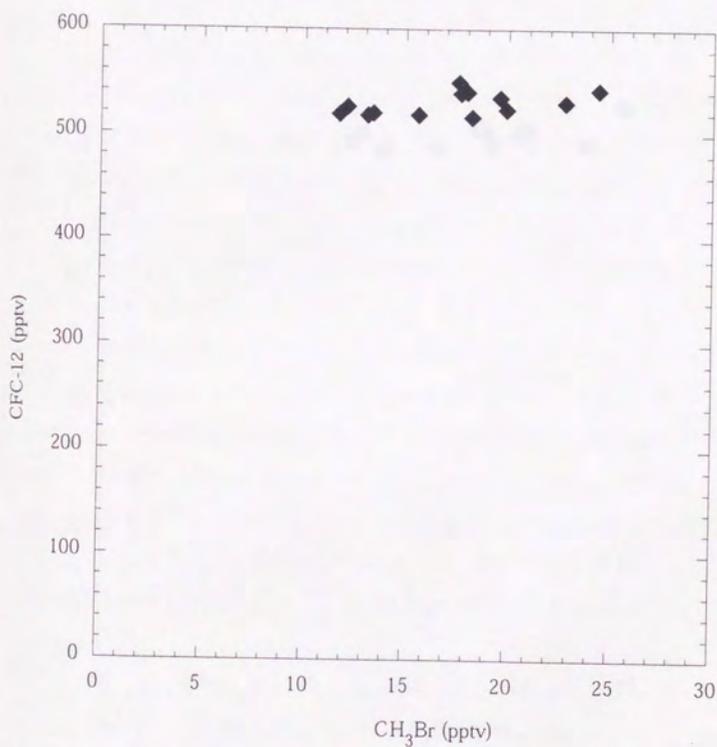


図 4-2-11 北海道における大気中  $\text{CH}_3\text{Br}$  と CFC-12 の濃度相関  
(1996 年 1~3 月)

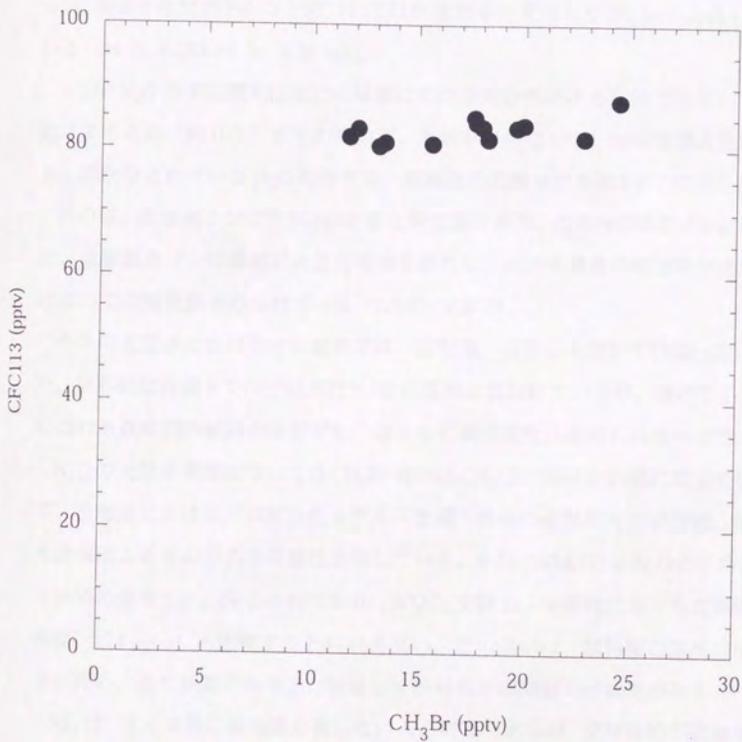


図 4-2-12 北海道における大気中 CH<sub>3</sub>Br と CFC-113 の濃度相関  
(1996年1~3月)

#### 4-2-4 N<sub>2</sub>O 及び SF<sub>6</sub>

さらに、無機ガス類である N<sub>2</sub>O と SF<sub>6</sub> についても同時に濃度測定を行なった (図 4-2-13, 14)。

N<sub>2</sub>O は主に天然に起源を有し、大気中にほぼ均一に存在する成分である。発生源は天然では、海洋、熱帯土壌からの放出が、人工的には耕地、動物の排泄物、バイオマス燃焼、自動車の排気ガス等が挙げられるが、天然起源との比率については不確かな部分も多い。最近十年間のトレンドについては年増加率の見積もりが 0.5~1.2 ppbv とばらついている (M. A. K. Khalil ら, 文献 46)。

一方、N<sub>2</sub>O の主な消失は主に成層圏における光分解によるものであり、O (1D) との反応によるもの (約 10%) がそれに次ぎ、大気中寿命は 120 ± 30 年程度と見積もられている。現在なされている N<sub>2</sub>O の発生量、消滅量の見積もりを表 4-2-2 に示した。

N<sub>2</sub>O は、成層圏における NO の主要な発生源であり、この NO がオゾンと反応するために、成層圏オゾンの増減に大きな役割を果たし、大気中濃度の増加率や発生源、消滅先についての知見が求められている (WMO, 文献 2)。

今年の北海道における分析結果では、採取地、採取日を問わずほぼ一定の分布を示した。世界的な長期トレンドは 0.25%/年の増加と言われているが、極めて小さく、本研究における数年間の試料の分析でも、ほとんど濃度変化は認められなかった。

N<sub>2</sub>O の大気中濃度については CH<sub>3</sub>Br 或いは CH<sub>3</sub>Cl、CH<sub>3</sub>I との間には全く相関は見られず、北海道におけるハロゲン化メチルの生成・消失の過程が N<sub>2</sub>O の生成、消失とも異なる機構によるものである可能性を示している。また、WMO によ N<sub>2</sub>O の平均濃度は、1993 年始めの値で 310 ppbv とされており (WMO, 文献 2)、本研究における北海道における平均値 (274 ppbv) と比較すると約 13% 高い。この違いは、試料間の濃度のばらつきが小さいため、測定誤差とみることには難しく絶対校正の問題の可能性がある。

SF<sub>6</sub> は、全く天然に放出源を有しない人工物質であるが、使用目的が絶縁剤など限られており、濃度も東京に較べて極めて低いことから、この試料中の SF<sub>6</sub> 濃度は、ほぼバックグラウンドレベルを表わしていると考えられる。この SF<sub>6</sub> もハロゲン化メチルとは全く相関がなかった。

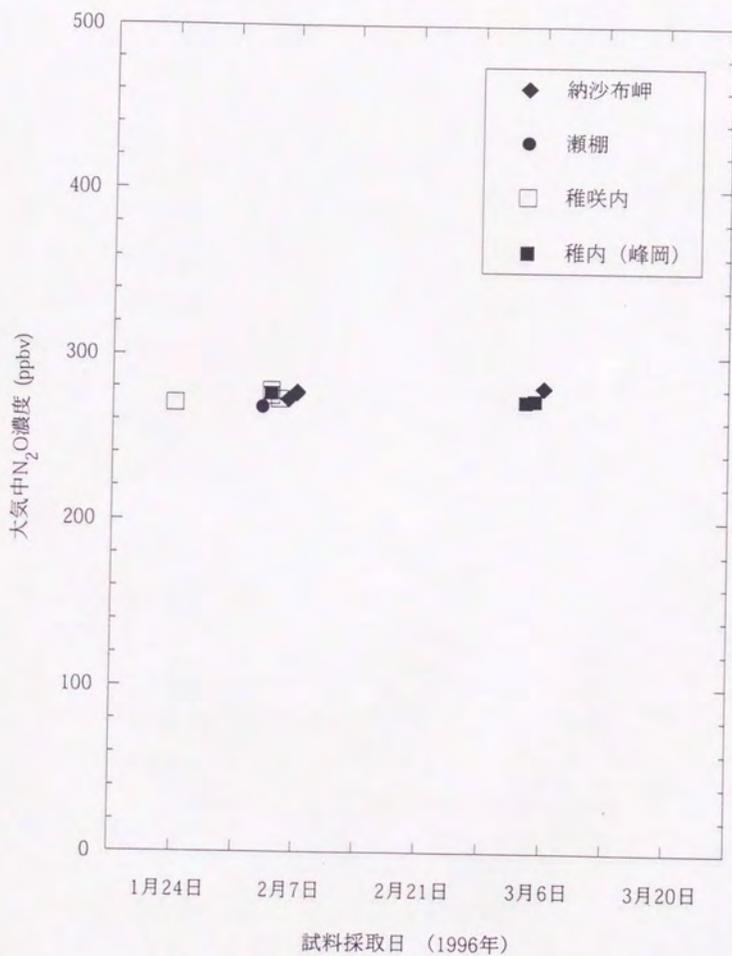


図 4-2-13 北海道における大気中  $N_2O$  の濃度測定結果 (1996年1~3月)

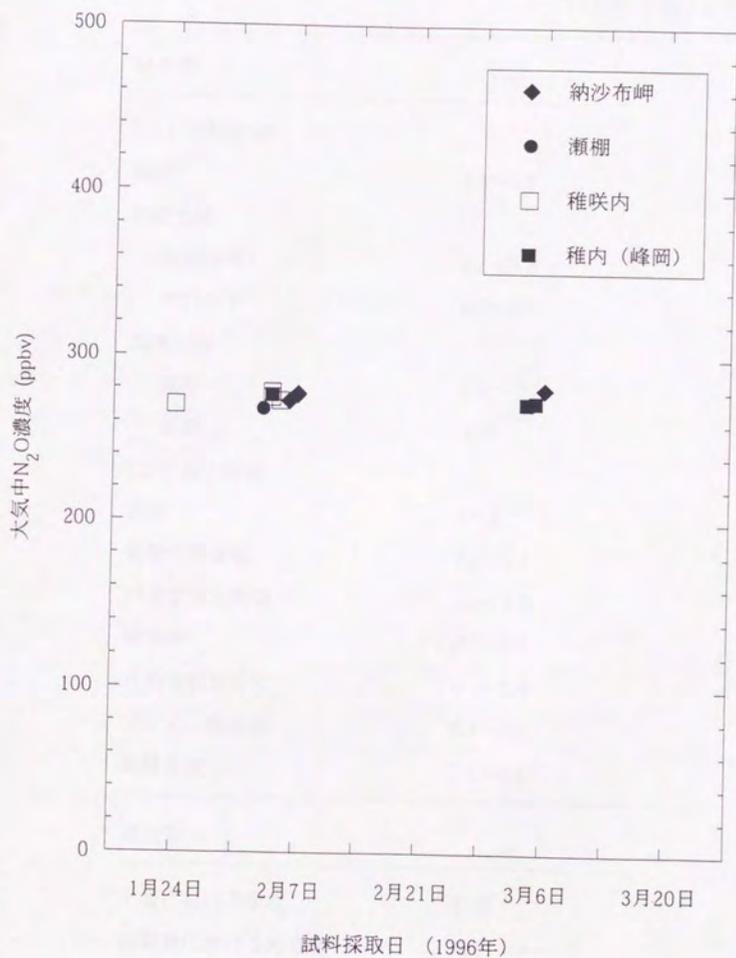


図 4-2-14 北海道における大気中 SF<sub>6</sub> の濃度測定結果 (1996 年 1~3 月)

表 4-2-2 大気中  $N_2O$  の発生源・消滅過程の見積もり (単位 Tg N/年)

(WMO, 文献 2 より)

発生源	
(1) 天然起源	
海洋	1.4~5.2
熱帯土壌	
熱帯雨林	2.2~3.7
サバンナ	0.5~2.0
温帯土壌	
森林	0.05~2.0
草原	不明
(2) 人工起源	
耕地	1~3
動物の排泄物	0.2~0.5
バイオマス燃焼	0.2~1.0
焼却炉	0.1~0.3
自動車排気ガス	0.1~0.6
アジピン酸合成	0.4~0.6
硝酸合成	0.1~0.3
消失先	
土壌における吸収	不明
成層圏における光分解	12.3 (9~17)
大気中増加量	3.1~4.7

#### 4-3 南極昭和基地における測定

本研究室では10数年にわたり、南極昭和基地において採取した大気試料についてハロカーボン類の測定を行ってきたが、ハロゲン化メチルの測定方法が開発されたことで、これらの成分の同時測定も可能となった。しかし、先に述べたように、ハロゲン化メチルの金属容器内の保存状態は不安定であると思われ、かつ採取から1年以上の時間が経過した試料では、いずれも採取した年の数倍とも見積もられる濃度が検出された。このため、過去に遡っての測定は現段階では困難であり、1995年12月～1996年2月に採取された3試料の測定結果のみを示す(表4-3-1)。

3試料のうち、1995年12月18日に採取された試料は他の2試料と比較してもかなり高濃度であり、保存状態の問題か、あるいは汚染の可能性も考えられる。残りの2試料について平均をとると、 $\text{CH}_3\text{Br}$ は9.5 pptv、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ は668pptv、 $\text{CH}_3\text{I}$ は0.14 pptvとなった。試料数は少ないが、 $\text{CH}_3\text{Br}$ に関しては第1章表1-7に示した他の測定者(測定者4、5、7)による測定結果とほぼ近い値となった。これらの平均値と、4-2の北海道の平均値の比をとり、これを北半球/南半球の比とすると、 $\text{CH}_3\text{Br}$ は1.8、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ は1.2、 $\text{CH}_3\text{I}$ は3.6となった。

最近の同時期(1996年1～3月)の北海道における平均濃度と比較しても $\text{CH}_3\text{Br}$ では40～50%、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ では10～20%、 $\text{CH}_3\text{I}$ では50～80%低い濃度を示した。南極ではハロゲン化メチルの放出源が極めて少なく、これらの成分は極めて低濃度となるため、わずかな局地的放出や、風向きによる他地域からの輸送のばらつきの影響を受けやすいと思われ、このことが濃度のばらつきを大きくしていると考えられる。

表 4-3-1 南極昭和基地における大気中ハロゲン化メチル濃度測定結果  
(1995年12月～1996年2月)

試料採取日	CH <sub>3</sub> Br (pptv)	CH <sub>3</sub> Cl (pptv)	CH <sub>3</sub> I (pptv)
1995年12月18日	21.4	1302	8.4
1996年1月22日	8.0	618	0.19
1996年2月8日	9.9	718	0.09
1995年12月8日の値を 除いた平均値	8.8	668	0.14

#### 4-4 鉛直分布

第1章に記したように、 $\text{CH}_3\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{I}$ は、成層圏に達した場合、紫外光による光分解を受けて、ハロゲン原子を放出し、表1-2で示したような反応サイクルを経て、オゾンとの反応を起こすと考えられており、オゾン層を破壊する可能性のある化学種である。成層圏におけるこれらハロゲン化メチルの挙動を解明するために、反応サイクルの推定と、実験室レベル算出された反応速度定数に基づいて、オゾンとの反応の理論的計算が行われているが(WMO,文献2)、同時に成層圏におけるオゾン層破壊物質の直接測定も重要である。しかし、成層圏における大気中微量成分の濃度は極めて低く、その測定は極めて困難であり、現在までに僅かな測定例が報告されているのみである。特に、成層圏におけるハロゲン化メチルの濃度測定については、ECDにおける感度が低く、濃度も低いため報告例が少ない。

三陸海岸から放球された、成層圏観測用大気球により採取された高度0~35kmまでの大気を液体ヘリウムで固化採取した試料を分析した結果を図4-4-1に示す。 $\text{CH}_3\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ の混合比は20kmまでの成層圏下部において急激に減少している。これは、これらハロゲン化メチルがこの高度領域において紫外光により光分解しているためであると考えられる。したがって $\text{CH}_3\text{Br}$ はこの領域で臭素原子を放出しオゾン破壊に寄与しているものと考えられる。しかし、他のCFC、 $\text{N}_2\text{O}$ 等が高度20km以上で単調に減少し続けるのに対し、 $\text{CH}_3\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ は逆に26km以上では混合比の増加傾向がみられた。

このように $\text{CH}_3\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ が成層圏上層部でともに増大する原因を説明することは非常に困難であるが、赤道付近(低緯度)の海洋或いはその地域でのバイオマス燃焼によって生じた大量のハロゲン化メチルが、直接赤道域から成層圏に上昇し、成層圏内を中、高緯度へ迅速に流入したとも考えられる。中緯度の対流圏から上方への拡散では、このような混合比の逆転は起こり得ない。本実験での測定結果では、これら35kmでの混合比は $\text{CH}_3\text{Br}$ が5pptv、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ が100~200pptvである。これをそのままバックグラウンドからの増分と解釈すると、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ と $\text{CH}_3\text{Br}$ のモル比は約20~40となる。バイオマス燃焼によるこれら両化合物の放出見積もりでは、 $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_3\text{Br}$ のモル比は約100であるとされ(S. Manó と M. O. Andreae, 文献24)、成層圏で観測された増分の比はそれよりやや小さい。しかし、第4章-6の東京都心部における $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_3\text{Br}$ のモル比は40程度となっており、

成層圏における比とほぼ一致した。この比は、これらの成分のバイオマス等の燃焼における放出量の比を反映しているものかも知れない。

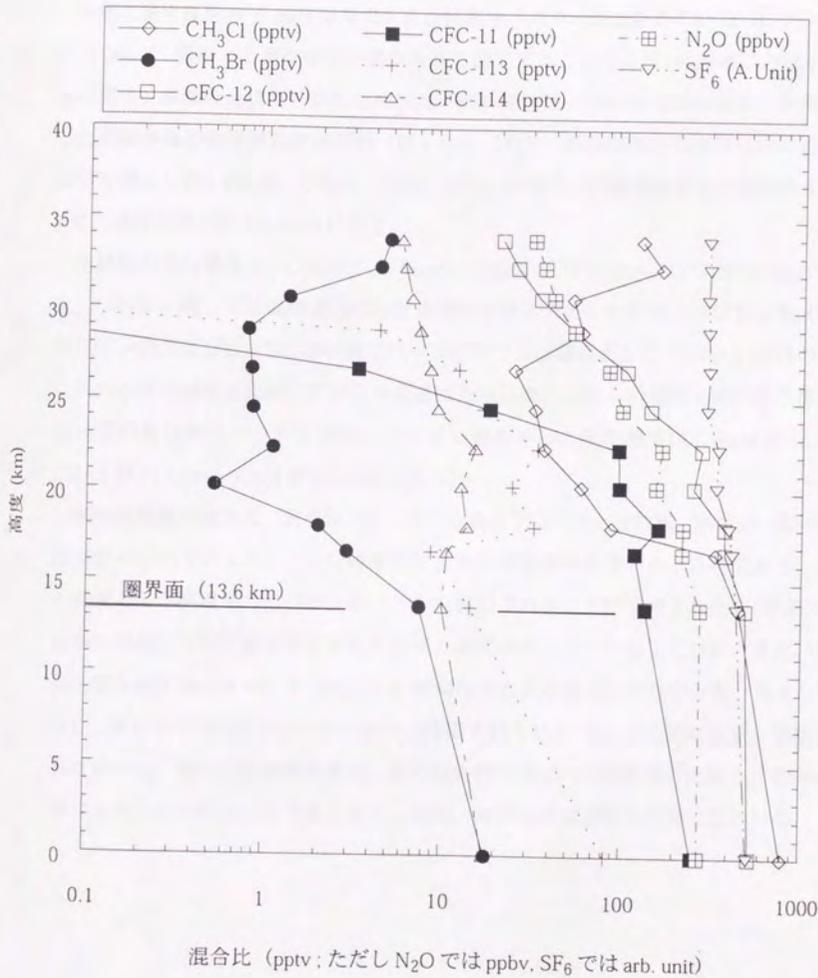


図 4-4-1 ハロカーボン類および N<sub>2</sub>O、SF<sub>6</sub> の高度分布  
(1995 年 6 月 8 日、三陸上空)

#### 4-5 房総半島太平洋海岸域での大気試料

天然に発生源があり、海洋はその大きな比重を占めると指摘されているハロゲン化メチルについて、連続する海岸域での濃度分布を測定することにより、海岸域における $\text{CH}_3\text{Br}$ 等の発生、消滅の見積りの算出を試みた。試料採取は、1995年12月8日に、太平洋に面した房総半島の海岸域の計18箇所(図4-5-1)で行い、試料採取から数日以内に研究室において測定した。 $\text{CH}_3\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{I}$ 、CFC、無機ガスの測定結果と気象条件を表4-5-1に、濃度分布を図4-5-2~6に示す。

全試料の平均濃度は、 $\text{CH}_3\text{Br}$ が30.5 pptv、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ が833.5 pptv、 $\text{CH}_3\text{I}$ が1.1 pptvであった。 $\text{CH}_3\text{Br}$ に関しては採取地⑩における濃度が特に大きかった他、ハロゲン化メチル濃度は①~⑩および⑬では、本研究でバックグラウンド濃度とした1996年1~3月の北海道における平均濃度と比較してかなり高濃度を示した。これらの地点を除いた外房海岸域⑪~⑰の値は概ねバックグラウンドに近い値を示し、平均濃度は $\text{CH}_3\text{Br}$ が15.3pptv、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ が74.6pptv、 $\text{CH}_3\text{I}$ が0.8 pptvとなった。

試料採取時の風向は、北半分(①~⑧)の地点では、北からの風、南半分(⑨~⑬)では東からの風であった。 $\text{CH}_3\text{Br}$ は海洋に大きな発生源が存在するとされており、南半分の領域でより高濃度のハロゲン化メチルが検出されることが期待されたが、結果は逆に、海からの風を受けた南半分の部分の方が、濃度が低くかつ安定していた。また、類似の発生源を有するとみられる $\text{CH}_3\text{Cl}$ との相関はほとんど認められなかった(図4-5-7)。さらに、海水中で $\text{CH}_3\text{Br}$ のソースとなると指摘されている $\text{CH}_3\text{I}$ の間には全く相関が見られなかった。我々の試料採取地が、他の報告例で選ばれた採取地と比較して如何なる関係があるかは今のところ不明であり、気流、海流による評価も必要と思われる。

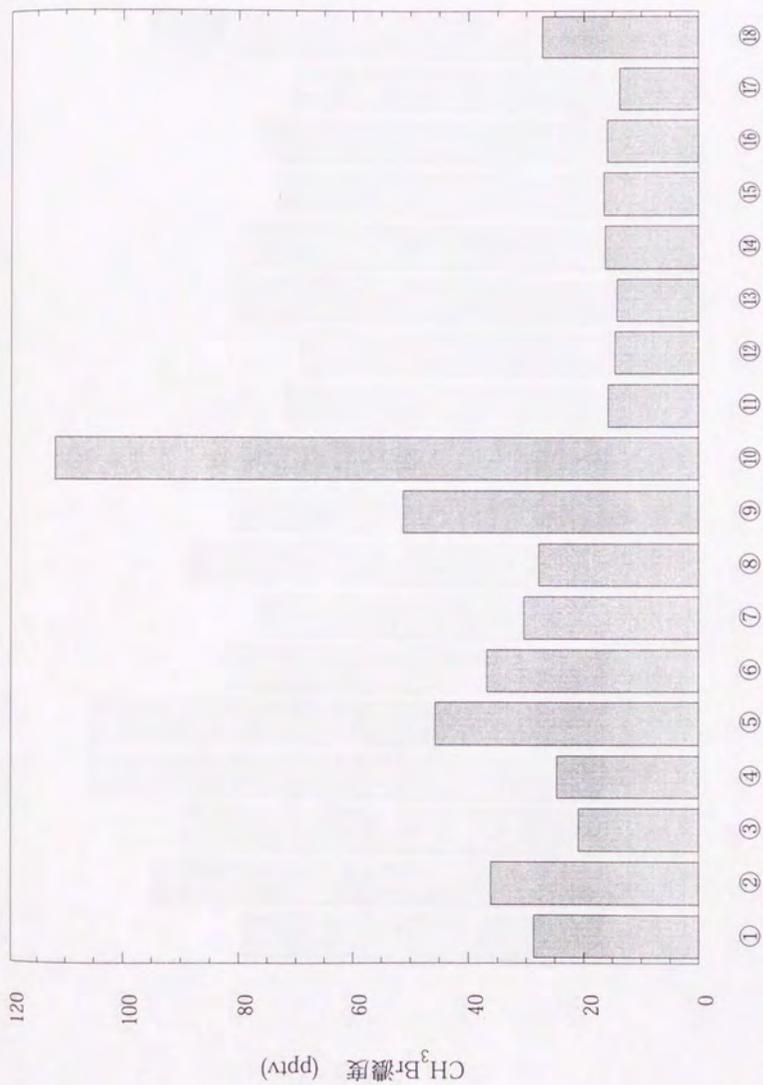


採取地	採取時刻	緯度 (°N)	経度 (°S)
① 犬吠埼	7:35	35.44	140.53
② 刑部埼	8:20	35.41	140.50
③ 井戸ノ浜	8:55	35.41	140.44
④ 今泉浜	9:17	35.38	140.35
⑤ 蓮沼浜	9:42	35.38	140.32
⑥ 九十九里町	10:14	35.32	140.28
⑦ 白子	10:47	35.26	140.25
⑧ 一宮	11:15	35.23	140.24
⑨ 大原	12:17	35.16	140.24
⑩ 御宿	12:47	35.11	140.23
⑪ 勝浦	13:22	35.09	140.19
⑫ おせんころがし	13:55	35.07	140.08
⑬ 鴨川	14:26	35.06	140.07
⑭ 和田	14:56	35.04	140.03
⑮ 丸山	15:18	35.01	140.00
⑯ 千倉	15:48	34.57	139.58
⑰ 野島埼	16:12	34.56	139.51
⑱ 州埼	16:50	34.56	139.51

図 4-5-1 房総半島太平洋岸における大気試料採取地 (1995年12月8日)

表4-5-1 千葉房総太平洋海岸域における大気試料採取条件と八カカーボン等濃度測定結果

採取地	試料採取年月日	試料採取時刻	CH <sub>4</sub> Br	CH <sub>4</sub> Cl	CH <sub>4</sub> J	CFC-12	CFC-11	CFC-113	N <sub>2</sub> O	SF <sub>6</sub>	天気	風向	風速 (m/s)	気温 (乾球)	気温 (湿球)
			(ppbv)	(ppbv)	(ppbv)	(ppbv)	(ppbv)	(ppbv)	(ppbv)	(arb.unit)					
①	1995年12月8日	7:35	28.8	781.2	0.8	500.1	320.5	93.9	279.9	502.2	快晴	西	6.5	5.5	3.5
②	1995年12月8日	8:20	36.2	941.1	1.0	570.1	288.4	97.3	280.3	680.1	快晴	北	4.5	3.7	3.7
③	1995年12月8日	8:55	21.0	896.2	1.1	562.4	287.9	135.3	282.2	690.0	快晴	北	2.5	7	4.5
④	1995年12月8日	9:17	24.8	1056.7	0.9	570.2	284.4	98.9	281.1	655.2	快晴	北北西	4.5	8.5	5
⑤	1995年12月8日	9:42	45.8	1054.9	0.9	570.2	281.6	109.3	280.7	664.0	晴れ(5)	北	3.5	9.5	6
⑥	1995年12月8日	10:14	36.9	829.1	1.1	557.9	276.2	90.3	282.6	576.9	晴れ(3)	北	2.5	9	5.5
⑦	1995年12月8日	10:47	30.5	763.9	0.7	553.0	265.0	89.1	283.3	544.2	晴れ(5)	北	2.5	10	6
⑧	1995年12月8日	11:15	27.9	883.8	1.6	557.8	272.4	89.9	280.7	546.2	晴れ(4)	北	2.5	11	6.8
⑨	1995年12月8日	12:17	51.2	821.7	1.0	552.1	275.0	90.0	281.4	525.4	晴れ(5)	北北東	4.5	12	8.5
⑩	1995年12月8日	12:47	111.8	793.4	0.8	564.9	279.4	98.1	280.8	586.6	晴れ(3)	北東	1.5	13	7.7
⑪	1995年12月8日	13:22	15.8	716.9	0.5	538.7	262.6	89.2	280.2	600.3	快晴	北	1.5	13.5	9
⑫	1995年12月8日	13:55	14.6	689.5	0.6	578.8	281.9	96.0	281.6	1664.2	快晴	東北東	3	14.5	10.5
⑬	1995年12月8日	14:26	14.2	813.8	0.8	610.0	307.6	110.2	285.7	1282.1	快晴	東	2.5	11.5	7.5
⑭	1995年12月8日	14:56	16.3	788.6	0.7	576.4	291.6	101.6	283.9	772.5	快晴	南東	4	14.5	10.5
⑮	1995年12月8日	15:18	16.6	733.2	0.6	560.3	274.4	97.9	285.5	679.9	快晴	南南西	1.5	12.5	9.5
⑯	1995年12月8日	15:48	15.9	767.0	1.5	542.7	267.8	89.2	286.7	685.9	快晴	なし	0	9.5	7.2
⑰	1995年12月8日	16:12	13.8	709.6	0.9	541.8	269.2	89.1	285.0	627.1	快晴	南南東	1.5	11	8
⑱	1995年12月8日	16:50	27.3	962.5	4.1	557.8	279.7	93.1	289.0	662.5	快晴	南南東	1.5	11	8
全試料平均値			30.5	833.5	1.1	563.6	281.4	97.7	282.8	719.2					
⑩~⑱の平均値			15.3	745.5	0.8	562.7	279.3	96.2	284.1	901.7					



採取地番号 (図4-5-1より)

図4-5-2 大気中CH<sub>3</sub>Br濃度の測定結果  
(1995年12月8日、千葉県房総半島太平洋海岸域)

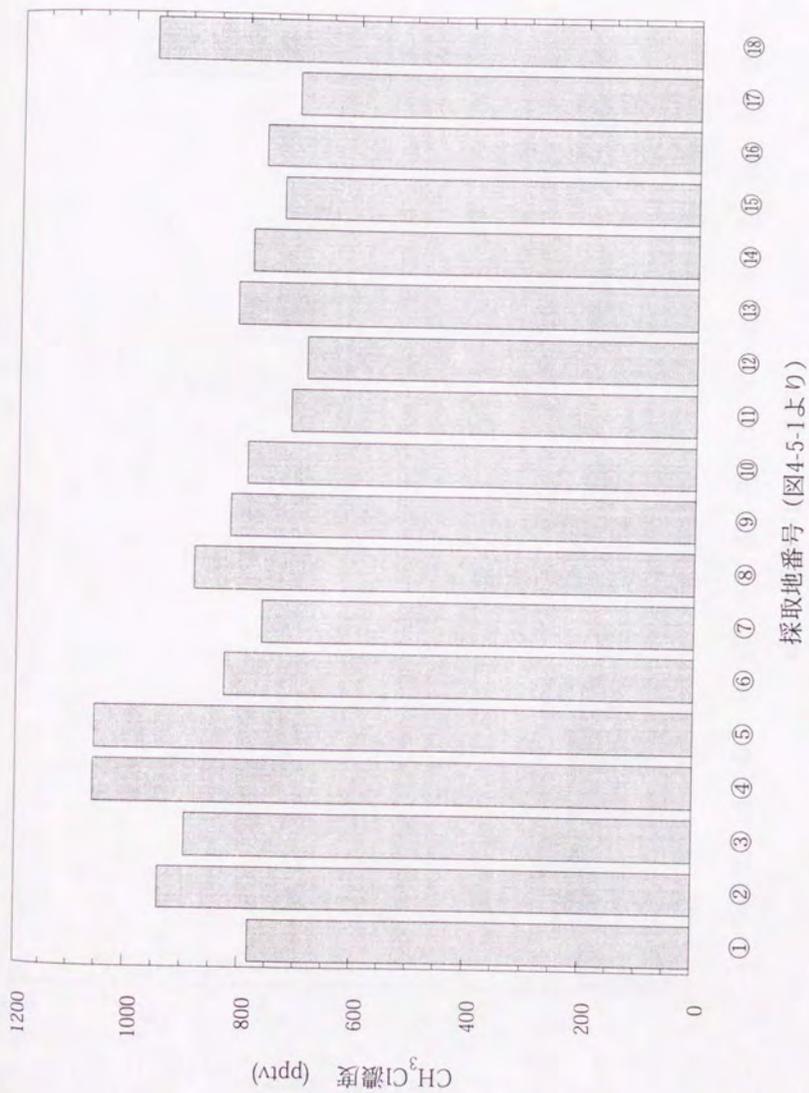
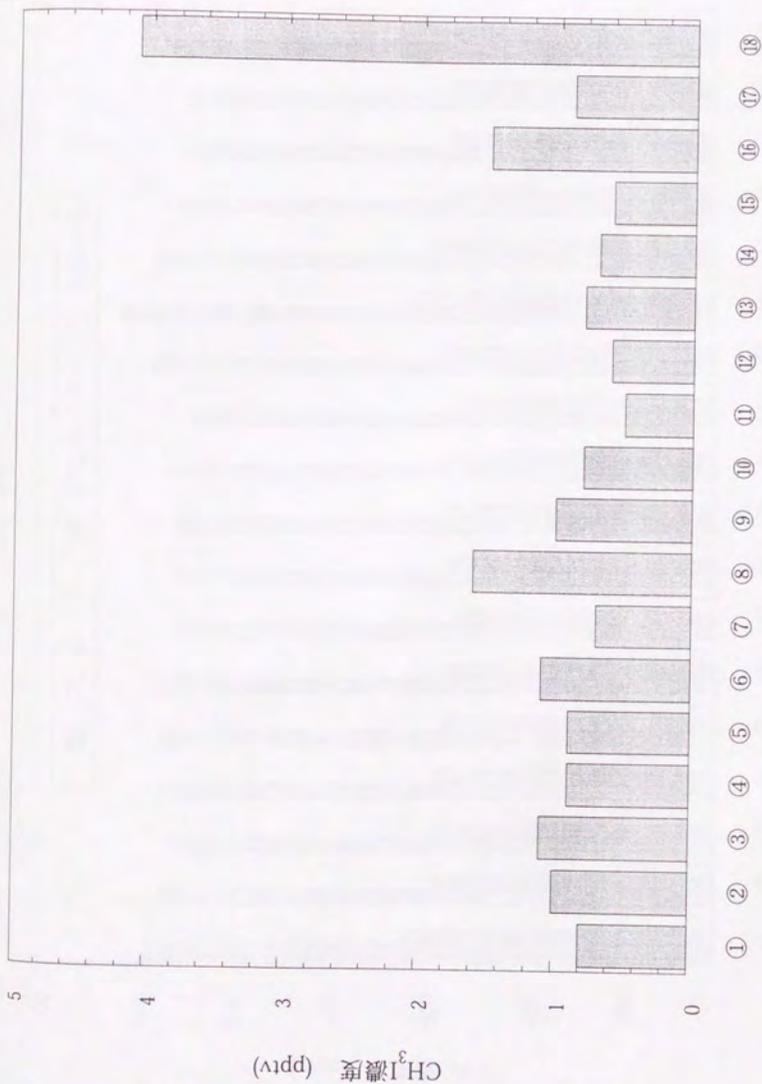
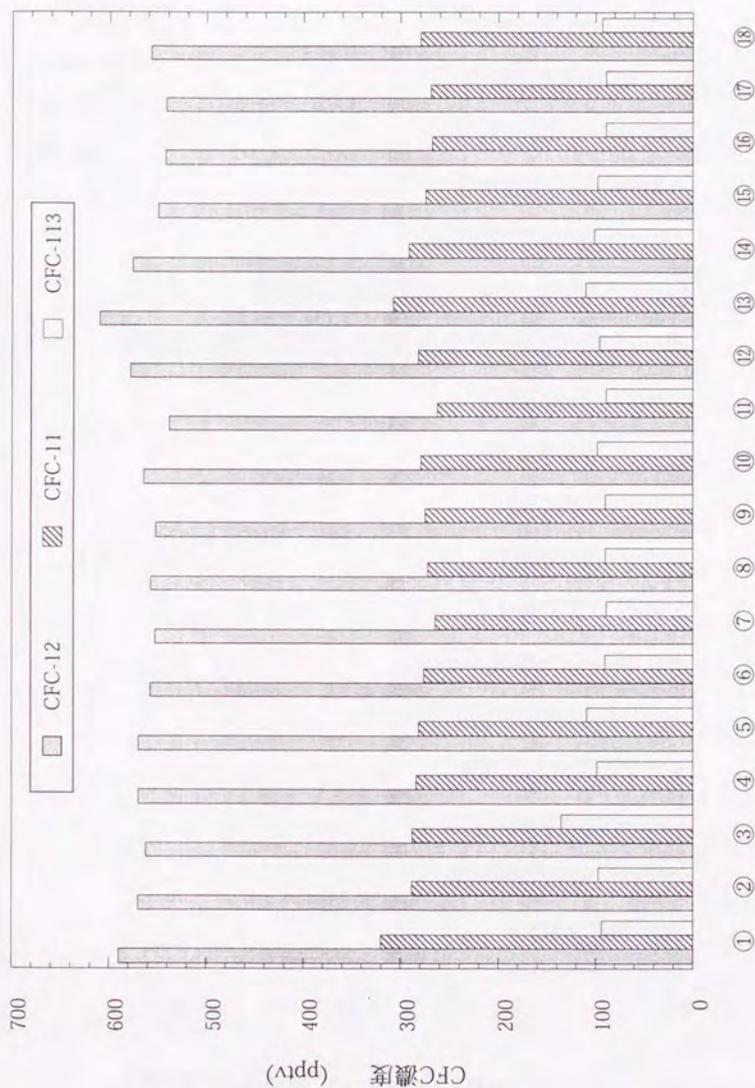


図4-5-3 大気中CH<sub>3</sub>Cl濃度の測定結果  
 (1995年12月8日、千葉県房総半島太平洋海岸域)



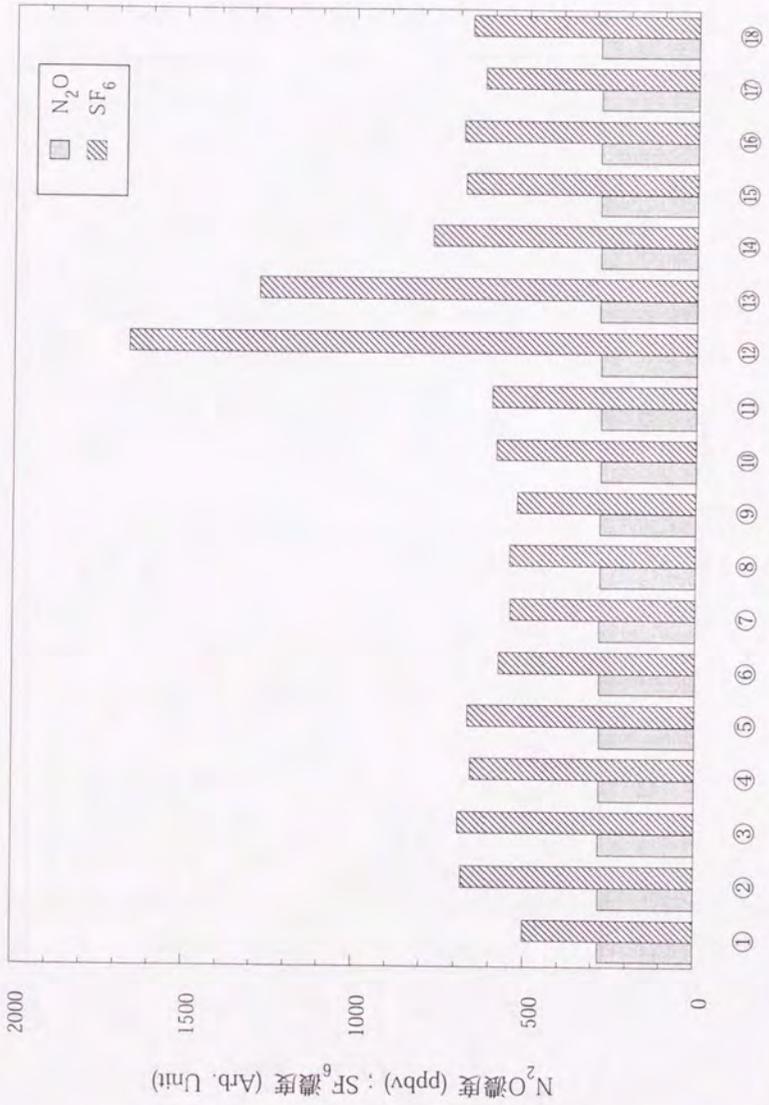
採取地番号 (図4-5-1より)

図4-5-4 大気中CH<sub>3</sub>I濃度の測定結果  
(1995年12月8日、千葉県房総半島太平洋海岸域)



採取地番号 (図4-5-1より)

図4-5-5 大気中CFC-12、CFC-11、CFC-113濃度の測定結果  
(1995年12月8日、千葉県房総半島太平洋海岸域)



採取地番号 (図4-5-1より)

図4-5-6 大気中 $N_2O$ 、 $SF_6$ 濃度の測定結果  
(1995年12月8日、千葉県房総半島太平洋海岸域)

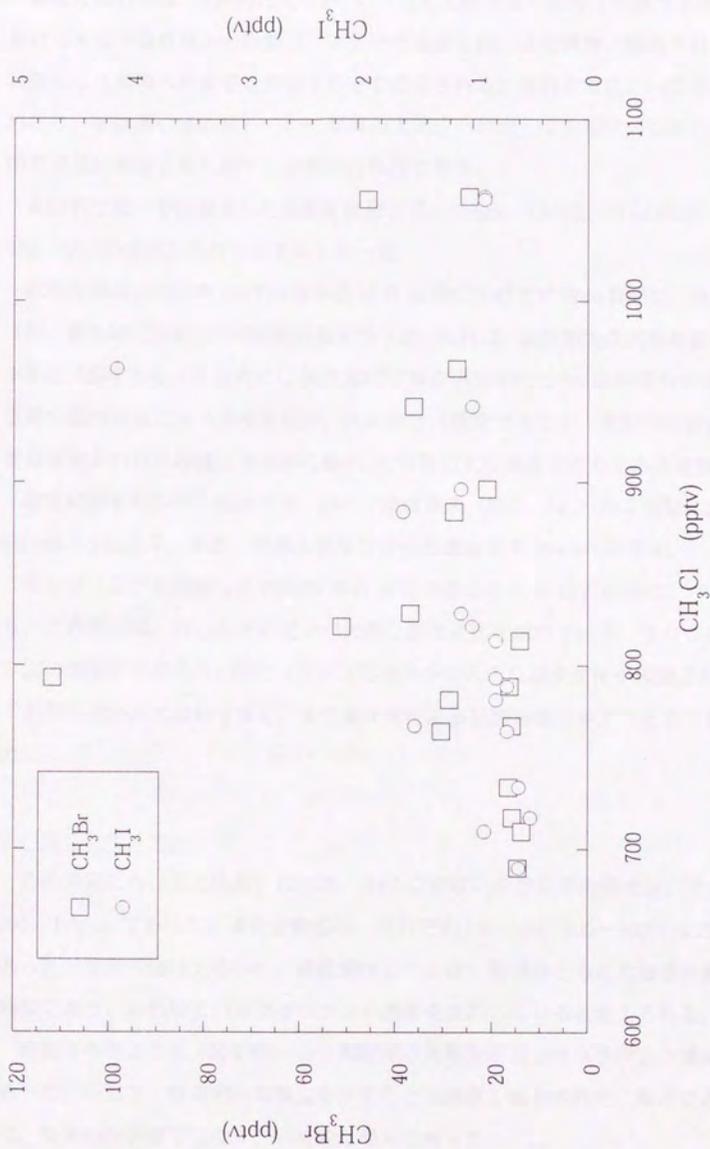


図 4-5-7 房総半島太平洋岸において観測された大気中  $\text{CH}_3\text{Cl}$  と  $\text{CH}_3\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{I}$  濃度の相関  
(1995年12月8日、千葉県房総半島太平洋海岸域)

#### 4-6 東京都心部におけるCH<sub>3</sub>Br、CH<sub>3</sub>Cl、CH<sub>3</sub>Iの濃度変動

東京の都心部は、世界的に見ても、もっとも人間活動の活発な地域であり、この地域における大気中微量成分の挙動は、人工的に生産され、また消費、使用されるような化学物質による環境への影響を評価する上で注目される。本研究においても、過去数回にわたり、東京都心部においてCFC類等の大気中ハロカーボン類について、比較的長い期間の連続的濃度変動に関する分析が行われてきた。

本研究では、今回製作した装置を使用して、CH<sub>3</sub>Br、CH<sub>3</sub>Cl、CH<sub>3</sub>I及び、CFCs、N<sub>2</sub>O、SF<sub>6</sub>、などの多成分同時分析をおこなった。

試料採取は、1995年10月24日から11月30日にかけての約40日間に、毎日朝9時、昼3時、夜9時に計約120回試料採取を行った。試料は、金属製大気試料容器に採取後、速やかに（長くても3日以内に）、研究室にて濃度測定を行った。試料採取の場所は、東京・上野公園中央部にある大噴水前で、人の動きは活発であるが、自動車の排気ガスなどは直接採取されない程度に道路から離れ、工場等の大規模施設からもある程度離れている。

測定結果をハロゲン化メチル、CFC、無機ガス（N<sub>2</sub>O、SF<sub>6</sub>）の3種類に分けて、図4-6-1～4-6-3に示す。また、気象条件まで含めた測定値を表4-6-1に示す。

サンプリングを開始した1995年10月24日の昼から10月25日の朝にかけては、雨が降り、この間では、ほとんどの成分が大きな濃度変化を示している。またこの40日間に5回の雨天の日があり、特にハロゲン化メチルで大きな濃度変化が観測された。これは、これらの成分が水溶性を有し、また風向きによる影響を受けやすいためであると解釈した。

#### ハロゲン化メチル

この期間におけるCH<sub>3</sub>Br、CH<sub>3</sub>Cl、CH<sub>3</sub>Iの東京における平均濃度は、それぞれ39.2、995、1.3pptvであった。また変動幅は、それぞれ10～500、500～3000、0.25～4.5pptvであった。変動の幅は大きい、最低濃度レベルは、各成分ともに北海道の最低値とほぼ同じであり、いわゆるバックグラウンド濃度を表わしていると考えられる。

度数分布をとると（図4-6-4～6）、測定点の大部分がバックグラウンド濃度に近い値であった。一方で、特異的に高濃度を示すことも繰返し観測された。都市における高濃度は、恒常的な状態ではなく、一時的な増大であった。

ハロゲン化メチル3成分は、主として天然に発生源を有しているとされるので、生物活

動その他自然条件の違いに応じて、場所により放出量が異なると推定される。この違いを判断する要素として、風向、風速、天候などとの相関関係が重要である。

図4-6-8~4-6-10では、風速とハロゲン化メチルの濃度変動との関係をグラフにした。

風速は、都市と他地域との大気の輸送の度合を示すと考えられる。 $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{I}$ は風が強い程、濃度分布の範囲が小さくなり、低濃度を示した。逆に風の少ない時は平均濃度の3倍も高濃度になる場合があり、かつ、ばらつきも非常に大きくなった。 $\text{CH}_3\text{Br}$ の場合にも、風の弱い時にばらつきが大きくなったが、風が強くても高濃度を示す場合もあった。

風向は、この季節は北からの頻度が高かったが、時折、南から風が吹き、かつ、気温が高いときに3成分とも高濃度になることが多いことが分かった。

変動の分布について考察すると、 $\text{CH}_3\text{Br}$ では、70%以上のサンプルが10~30pptvの範囲にあり、バックグラウンド大気の濃度(約15pptv)とあまり変わらないことが分かる。また、 $\text{CH}_3\text{Br}$ が高濃度を示すのは、気温・湿度が高く、主に工業地帯或いは港湾を有する南の方角から風が吹き込んだときに集中していた。 $\text{CH}_3\text{Cl}$ 及び $\text{CH}_3\text{I}$ との比較のために濃度相関をとると、相互に相関があることがわかった(図4-6-7)。即ち、3者は異なる発生源を有しながらも、共通の挙動を示す部分もあると考えられる。また、東京における $\text{CH}_3\text{Br}$ の増減の幅は、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{I}$ の濃度の変動幅が約5倍以内であったのに対し、 $\text{CH}_3\text{Br}$ は50倍にも達する場合がみられた。Andreaeらの、南米のサバンナにおけるバイオマス燃焼による $\text{CH}_3\text{Cl}$ および $\text{CH}_3\text{Br}$ の放出比の見積もりによると、モル比( $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_3\text{Br}$ )が100程度である(M. O. Andreaeら、文献45)。

本研究において東京で観測された $\text{CH}_3\text{Cl}$ と $\text{CH}_3\text{Br}$ の濃度相関(図4-6-7-(1)および図4-6-7-(2))からは、 $\text{CH}_3\text{Br}$ について、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ の増加にともなって濃度増加する群(第I群)と、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ とは無関係に大幅に増加する群(第II群)の2群に別れている。このうちで、第I群を燃焼に伴う発生と考え、モル比を計算すると約40となり、東京のような大都市においても、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{Br}$ の大気中挙動がバイオマス燃焼のような、人間活動に支配されている可能性も示唆している。

第II群では、検疫または建物の燻蒸や近郊農業における土壌殺菌など都市部における活発な人間活動により放出された人工の $\text{CH}_3\text{Br}$ が検出された可能性も高い。

表4-6-1 都市大気中微量成分の濃度測定結果（土野公園）七  
採取時の気象条件（その1）

採取日 (月/日/年)	採取時刻	CH <sub>3</sub> Br (ppbv)	CH <sub>3</sub> Cl (ppbv)	CH <sub>4</sub> (ppbv)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (ppbv)	CFC-12 (ppbv)	CFC-11 (ppbv)	CFC-113 (ppbv)	CFC-114 (ppbv)	N <sub>2</sub> O (ppbv)	SF <sub>6</sub> (A Unit)	天気	風向	風速 (%)	気温 (%)	相対湿度 (%)
10/24/95	15:00	37.4	1691	4.5	14215	957	469	354	25	302	4097	曇り	北	0	19.8	68
10/24/95	17:00	54.4	3050	2.4	9967	917	537	280	27	291	990	曇り	北	0.05	17.5	80
10/24/95	19:00	58.3	2588	3.8	11015	786	450	245	25	293	953	曇り	北西	0.25	17	82
10/24/95	21:00	52.2	1660	2.0	7097	730	387	205	25	293	1391	雨	東南東	0.25	18	80
10/24/95	23:00	50.4	1850	2.1	9181	802	385	269	26	296	2689	曇り	南	0.75	15.5	85
10/25/95	2:00	42.9	2269	3.7	5827	722	391	202	28	292	1501	雨	南	0	15	95
10/25/95	5:00	37.5	2403	3.3	3937	680	324	186	27	292	1448	雨	0	0	15	89
10/25/95	7:00	34.7	1437	2.6	3976	705	355	206	28	292	1554	雨上がり	0	0	15.9	89
10/25/95	9:00	25.3	1009	1.9	2535	628	294	143	19	289	951	晴れ	北北東	4.7	20.5	56
10/25/95	11:00	26.1	688	0.6	573	561	259	96	17	287	611	晴れ	北北東	4	22.2	34
10/25/95	13:00	12.5	656	0.6	609	574	268	95	17	286	637	晴れ	北	4	23.2	35
10/25/95	15:00	13.7	607	0.5	676	560	259	93	16	287	607	快晴	北	2.5	21.5	32
10/25/95	17:00	13.3	598	0.5	1263	625	292	128	18	293	649	快晴	北	1	19.5	60
10/25/95	19:00	14.4	733	1.0	1392	574	267	110	18	287	776	晴れ	北	2.5	17.5	65
10/25/95	21:00	14.6	682	1.4	1340	571	270	103	14	287	536	晴れ	北	1.5	14.5	89
10/26/95	15:20	22.1	900	3.8	2817	649	348	136	18	285	1737	晴れ	南南東	2.6	21.9	40
10/26/95	21:02	68.0	938	1.0	2761	681	307	123	51	289	2763	快晴	南東	0.9	20	56
10/27/95	9:00	24.3	1610	1.1	2320	605	281	129	18	292	710	晴れ	北北西	2.5	18.4	48
10/27/95	15:00	14.5	595	0.5	801	540	244	93	16	287	539	晴れ	北北西	5.5	21.4	29
10/27/95	21:00	18.1	580	0.6	1321	553	263	114	15	290	695	曇り	北北西	4.1	16.4	38
10/28/95	9:00	20.9	783	0.7	2192	634	277	111	13	288	959	晴れ	北北東	2.1	15.2	46
10/28/95	15:00	20.0	579	1.0	1418	566	254	106	17	286	561	快晴	東	4.6	17.8	48
10/28/95	21:00	16.9	677	0.8	1798	568	258	104	20	294	530	薄曇り	東	3.5	15.3	51
10/29/95	9:00	43.5	1349	2.8	1690	626	327	139	21	291	990	快晴	北北西	3.3	13.7	64
10/29/95	15:00	80.6	1095	1.3	857	624	302	112	21	307	1219	快晴	北	3.6	18.6	55
10/29/95	21:00	93.1	1134	1.3	840	630	312	114	21	295	1182	快晴	北	3.6	18.6	55
10/29/95	9:00	23.8	1617	1.7	853	617	300	115	21	287	1123	快晴	北	3	17.1	58
10/30/95	9:00	23.8	1617	2.5	1975	640	316	204	19	301	1918	快晴	北	0.9	17.1	66
10/30/95	15:00	513.2	755	2.2	1792	763	860	171	18	282	12264	晴れ	南	4.9	21.77	63
10/30/95	21:02	52.8	846	2.7	8342	837	429	570	23	287	1079	晴れ	東北東	2.2	20	74
10/31/95	9:00	39.9	819	2.3	2556	698	358	191	20	293	1871	薄曇り	南西	5.1	23.9	43
10/31/95	15:00	25.6	673	1.4	1655	655	317	159	18	289	648	快晴	南西	5	21.7	29
11/1/95	15:00	47.2	866	0.9	1906	577	301	140	17	286	684	曇り	南西	5	21.7	29
11/1/95	21:00	10.6	698	0.5	580	580	274	90	19	288	592	曇り	北北西	6.1	14	40
11/1/95	21:00	10.0	578	0.5	526	555	272	90	19	280	590	曇り	北北西	6.1	14	36
11/2/95	9:00	14.6	637	1.3	2156	607	318	185	18	284	870	晴れ	南西	2.9	13.7	32
11/2/95	15:00	42.9	604	1.0	1309	591	64	123	15	281	4366	晴れ	南	3.8	17.6	41
11/2/95	21:00	19.4	734	1.5	3521	637	298	139	18	288	745	晴れ	北北西	2.9	15	42
11/3/95	9:00	17.3	600	1.9	2128	618	311	164	20	285	1325	晴れ	北北西	1.4	14.7	62
11/3/95	15:00	21.9	736	0.4	2780	618	312	132	25	281	3061	晴れ	南	4.1	17.5	45
11/3/95	21:00	352.4	591	0.3	2826	756	390	249	30	282	1617	晴れ	西北西	3.1	14.6	37
11/4/95	9:00	20.7	897	0.9	2079	594	285	125	17	284	751	晴れ	北北西	2.2	15.4	46

表4-6-1 都市大気中微量成分の濃度測定結果(上野公園)之  
採取時の気象条件(その2)

採取日 (月/日/年)	採取時刻	CH <sub>2</sub> Br (ppbv)	CH <sub>2</sub> Cl (ppbv)	CH <sub>2</sub> I (ppbv)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (ppbv)	CFC-12 (ppbv)	CFC-11 (ppbv)	CFC-113 (ppbv)	CFC-114 (ppbv)	N <sub>2</sub> O (ppbv)	SF <sub>6</sub> (AUnit)	天気	風向	風速 (%)	気温 (%)	相対湿度 (%)
11/4/95	15:00	620	601	0.3	2223	675	459	128	21	280	5781	晴れ	南南西	3.5	19.5	40
11/4/95	21:00	29.4	814	1.1	1905	559	273	102	21	276	549	曇り	北西	4.9	15.4	28
11/5/95	9:00	20.4	804	0.5	583	534	256	84	14	280	582	曇り	北北西	5.2	14.2	49
11/5/95	15:00	18.9	804	0.5	353	536	254	97	16	277	545	晴れ	東	1.5	17.6	40
11/5/95	21:00	32.5	816	0.4	1171	883	348	138	98	264	3162	晴れ	東南東	2	15.7	52
11/6/95	9:00	20.5	1117	0.6	686	536	266	101	16	270	887	晴れ	北北西	3.6	14.2	40
11/6/95	15:00	34.4	746	0.6	2063	612	446	158	60	270	7583	快晴	南	4.9	19.2	52
11/6/95	21:00	26.9	701	0.4	2399	630	412	286	16	286	1130	曇り	北北西	2.7	16.9	48
11/7/95	9:00	28.6	1029	0.4	3514	610	316	224	19	285	968	曇り	北北西	2.2	14.5	49
11/7/95	15:00	122.0	883	0.4	3673	625	425	149	24	282	3530	快晴	南	4	18.7	50
11/7/95	21:00	22.7	634	1.1	561	612	367	117	16	287	677	快晴	南南西	2.8	18.5	76
11/8/95	9:00	21.1	587	0.7	1005	544	276	92	19	286	579	晴れ	北北西	5.8	16	39
11/8/95	15:00	11.6	559	0.9	1345	545	252	101	26	286	701	曇り	北	4.1	17.2	30
11/8/95	21:00	12.1	505	0.4	855	543	271	97	17	285	557	晴れ	北西	2.6	12.1	29
11/9/95	9:00	11.0	533	0.6	693	546	271	111	18	281	541	晴れ	南西	5.5	12.1	43
11/9/95	15:10	15.3	581	0.4	1934	545	262	137	17	281	559	曇り	北北西	4.2	15.7	28
11/9/95	21:00	21.2	565	0.6	1678	556	273	115	17	283	572	晴れ	北西	2.7	11.4	37
11/10/95	9:00	20.7	558	0.6	7224	826	482	370	17	292	1191	晴れ	南南西	1	13.4	42
11/10/95	15:00	60.6	538	0.2	65	546	866	118	18	283	619	曇り	南西	5.7	17.5	39
11/10/95	21:00	28.3	550	0.6	882	633	301	102	16	280	606	晴れ	南南西	3.3	15.4	51
11/11/95	9:00	94.1	2133	1.2	4800	612	305	143	17	287	1345	晴れ	北北西	2.8	12.5	50
11/11/95	15:10	37.3	388	0.5	594	532	258	104	19	281	1473	曇り	北北西	8.6	16.9	31
11/11/95	21:00	13.7	640	0.6	334	550	267	87	19	280	559	晴れ	北北西	7	12.3	40
11/11/95	9:00	9.0	582	0.7	356	531	260	88	15	279	549	晴れ	北北西	7	12.3	40
11/12/95	9:00	24.2	1043	1.5	811	549	269	99	17	277	594	快晴	北北東	2	10.9	47
11/12/95	15:00	17.4	1019	0.8	879	578	284	108	17	278	584	曇り	北東	2.1	15.6	39
11/12/95	21:00	29.4	846	0.1	0	0	0	0	0	0	0	快晴	北北西	2	14.3	56
11/13/95	9:00	40.4	1793	2.6	1531	599	288	123	17	277	1367	曇り	北北西	2.8	12.2	51
11/13/95	15:10	20.6	827	1.1	2459	372	277	144	16	278	1965	曇り	北東	1.8	18.1	47
11/13/95	21:10	152.3	751	1.3	11329	803	484	560	18	291	10908	曇り	西南西	2	14.1	65
11/13/95	21:10	151.6	748	2.0	11166	793	480	556	19	289	10820	曇り	西南西	2	14.1	65
11/14/95	9:05	58.5	2015	2.7	6497	753	370	318	25	283	2594	快晴	東北東	1.5	13.4	63
11/14/95	15:10	55.8	1147	1.0	1586	613	443	194	14	280	2054	快晴	南西	4.1	19	59
11/14/95	21:15	36.5	667	0.6	1018	570	274	198	19	276	707	快晴	北北西	2.3	8.1	53
11/15/95	9:10	10.9	547	0.7	631	549	264	89	14	291	510	快晴	西南西	2.3	17.9	68
11/15/95	15:10	15.1	759	0.4	1473	534	258	115	14	291	623	曇り	北北西	7	11	36
11/15/95	15:10	22.6	978	1.5	4991	666	423	181	14	291	623	曇り	北北西	7.5	12.4	30
11/15/95	21:10	13.9	555	0.5	672	544	264	149	19	291	690	曇り	北北西	6.2	9.3	41
11/16/95	9:00	29.9	1129	1.4	3757	605	306	127	17	291	954	快晴	北北東	2.1	10.8	47
11/16/95	21:15	45.6	1764	3.2	13617	872	574	413	23	291	1559	晴れ	北北西	2.5	10.5	57
11/17/95	9:00	44.9	1803	1.7	3846	608	304	153	13	291	1282	晴れ	北北西	3.9	12	55
11/17/95	15:00	25.0	979	2.1	4998	676	328	273	17	291	1102	晴れ	東	1.5	17.6	48

表4-6-1 都市大気中微量成分の濃度測定結果（上野公園）と  
採取時の気象条件（その3）

採取日 (月/日/年)	採取時刻	CH <sub>3</sub> Br (ppbv)	CH <sub>3</sub> Cl (ppbv)	CH <sub>3</sub> J (ppbv)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (ppbv)	CFC-12 (ppbv)	CFC-11 (ppbv)	CFC-113 (ppbv)	CFC-114 (ppbv)	N <sub>2</sub> O (ppbv)	SF <sub>6</sub> (AUnit)	天気	風向	風速 (%)	気温 (%)	相対湿度
11/17/95	21:00	52.9	1096	2.1	485	758	468	397	20	291	1541	曇り	北北西	3.3	14.1	49
11/18/95	9:00	26.0	675	0.5	881	523	250	106	16	291	496	晴れ	北北西	6.3	14	31
11/18/95	15:10	13.1	680	2.6	2168	543	261	100	16	291	672	晴れ	北北西	4.9	17.9	17
11/18/95	21:16	13.3	632	1.6	2344	559	281	107	16	291	650	晴れ	北北西	3.5	13.8	26
11/19/95	8:45	13.7	1394	1.5	1845	605	289	118	14	291	1251	晴れ	北北西	2	10.3	36
11/19/95	15:05	38.5	847	1.9	1094	584	279	106	213	291	1209	晴れ	南	1.7	17.8	38
11/19/95	21:00	74.1	1053	3.8	5203	836	451	220	30	291	1708	快晴	南西	0.9	13.6	68
11/20/95	9:00	46.3	1987	3.2	2248	659	323	131	18	291	1489	曇り	北北西	2	11.2	59
11/20/95	10:10	59.2	2222	4.3	7424	654	326	330	21	291	1628	雨	0	0	9.5	93
11/20/95	15:05	46.8	2416	4.4	6981	630	323	183	19	292	3394	雨	北北西	1.7	11.9	90
11/20/95	21:10	20.4	792	1.2	3177	577	296	112	16	293	1142	快晴	北北東	0.9	13.9	61
11/21/95	9:10	21.2	1078	0.6	1878	560	372	127	15	294	784	曇り	北東	3.3	10.8	55
11/21/95	10:40	22.6	714	0.8	2568	605	287	214	17	295	972	晴れ	北東	0.5	12.3	59
11/21/95	14:45	42.7	614	0.6	574	562	266	98	17	296	3167	曇り	北	1.5	12	59
11/21/95	21:15	26.2	586	0.6	2449	549	275	115	14	297	1072	晴れ	北	0.5	9.75	82
11/22/95	9:00	33.8	1352	0.6	1405	571	313	120	14	298	834	快晴	北	2.7	7.9	56
11/22/95	15:05	23.0	618	0.5	3132	583	285	123	15	299	623	快晴	北北西	3.3	11.3	56
11/22/95	21:07	36.0	1124	0.9	3526	652	317	178	15	300	894	雨	北北西	3.2	10.4	63
11/23/95	9:00	39.9	2756	2.3	1366	570	28	135	15	301	1200	快晴	北北西	2.2	10.6	61
11/23/95	15:00	19.5	1324	0.7	4052	637	316	183	17	302	1141	曇り	西	0.4	14.6	57
11/23/95	21:00	33.6	1354	2.2	5506	749	462	42	23	303	6577	快晴	西南西	1.5	13.1	81
11/24/95	9:05	59.0	2613	2.4	4391	641	328	154	20	304	3939	曇り	北	2.6	11.9	71
11/24/95	14:50	15.6	683	0.8	1622	576	281	117	16	305	599	曇り	北	2.8	13.8	35
11/24/95	21:05	26.6	937	1.3	10181	672	1271	311	18	306	564	晴れ	東北東	0.3	9.8	45
11/25/95	9:03	14.2	1784	1.7	1863	577	288	127	14	307	716	晴れ	北北西	3.9	10.3	44
11/25/95	15:02	86.4	649	0.6	1577	599	422	161	15	308	1051	晴れ	南	2.9	13.3	36
11/25/95	21:02	25.7	1013	0.6	1952	592	309	122	16	309	1196	曇り	北北西	3.3	10	39
11/26/95	9:50	48.9	1464	0.9	1237	579	287	115	16	310	5528	雨	北北西	2	7.3	56
11/26/95	15:00	17.8	777	0.8	460	582	287	98	28	311	1334	曇り	東南東	2.2	11.7	54
11/26/95	21:00	40.2	1011	1.3	839	579	350	110	71	312	561	曇り	東北東	1.5	9.8	69
11/27/95	9:05	16.6	729	1.1	1211	582	280	110	17	313	884	晴れ	北北西	7.7	10.8	49
11/27/95	15:15	63.1	519	0.3	1651	697	271	123	15	314	717	晴れ	北北西	7.3	11.6	31
11/27/95	21:10	14.1	649	0.4	448	559	280	99	14	315	647	晴れ	北北西	5.5	8.1	39
11/28/95	9:05	11.2	592	1.0	1093	554	276	183	15	316	503	晴れ	北北西	3.1	10.2	34
11/28/95	15:10	15.3	667	0.5	936	555	279	99	14	317	649	晴れ	北北西	6.6	12.2	32
11/28/95	21:15	18.6	632	1.1	344	560	272	116	16	318	530	晴れ	北北西	4.8	10.4	34
11/29/95	9:05	11.6	617	0.7	594	542	264	94	15	319	519	晴れ	北北西	6	11.6	36
11/29/95	15:05	17.5	673	0.4	1021	577	293	107	15	320	813	晴れ	北北西	4.9	14.1	31
11/29/95	21:15	11.5	600	0.5	1079	553	272	92	36	321	562	曇り	北	5.3	9.4	42
11/30/95	9:10	10.4	612	1.0	459	549	274	113	17	322	537	晴れ	北北西	3.9	10.6	36
11/30/95	15:10	15.6	653	0.5	1107	542	265	134	14	323	643	晴れ	北	1.7	13.4	30
平均値		39.3	997.0	1.3	2687	618	330	158	22	290	1551					

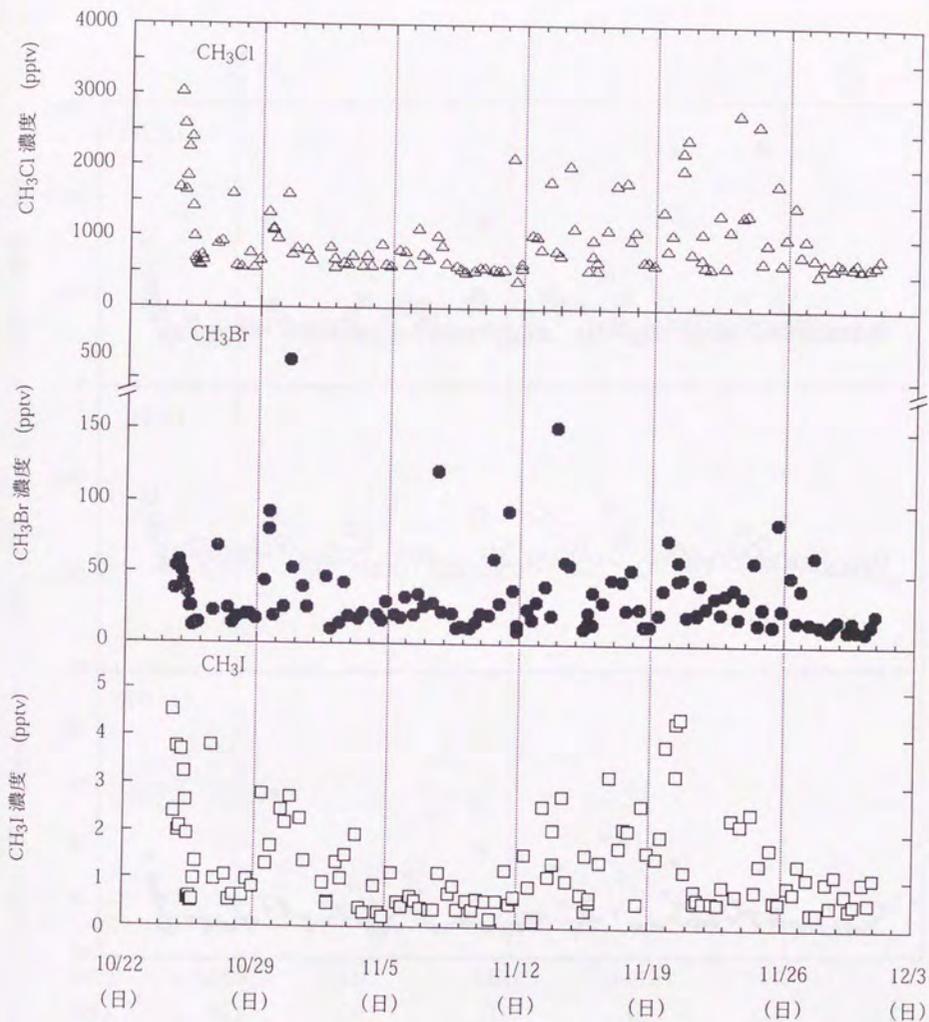


図 4-6-1 東京都心部における、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{I}$   
の大气中濃度変動 (1995年10月24日～11月30日・上野公園)

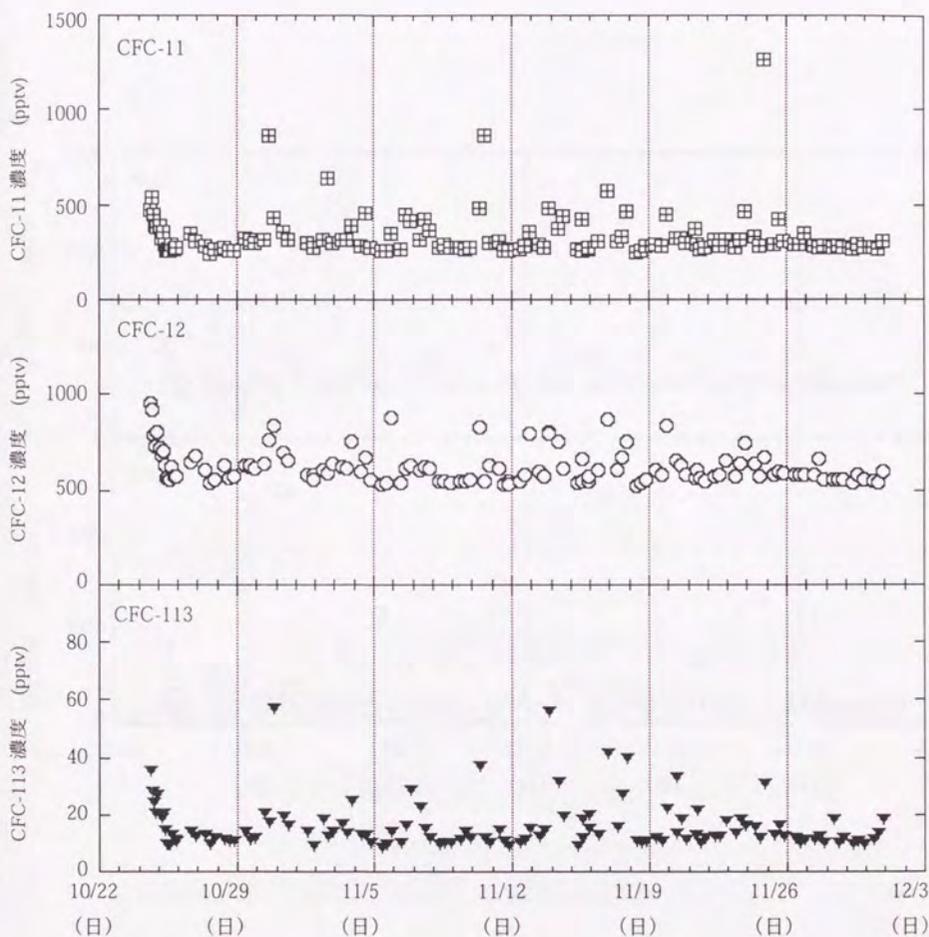


図 4-6-2 東京都心部における CFC の大気中濃度変動  
(1995 年 10 月 24 日～11 月 30 日・上野公園)

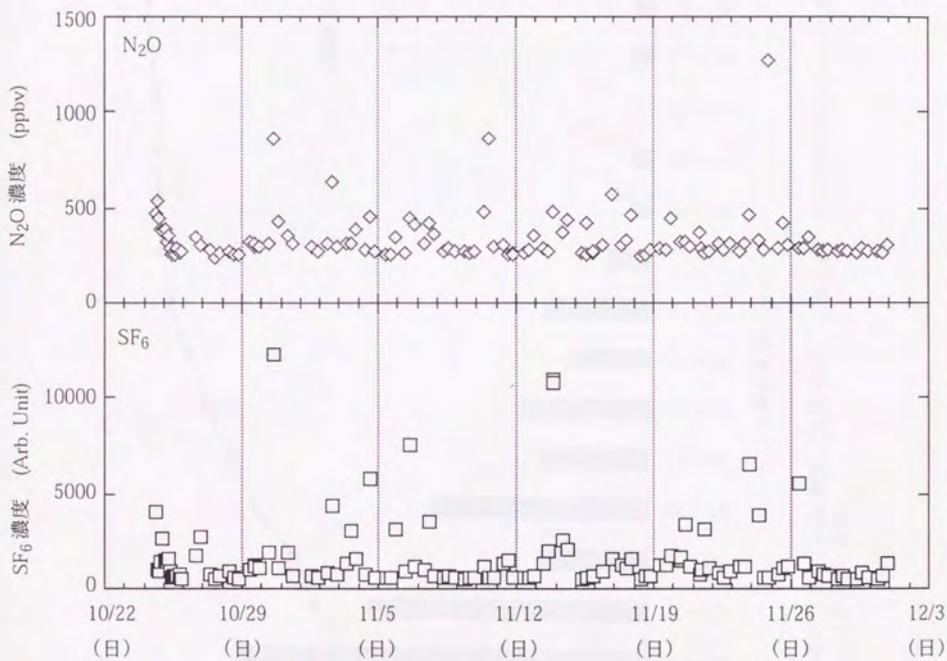


図 4-6-3 東京都心部における  $N_2O$ 、 $SF_6$  の大気中濃度変動  
(1995年10月24日～11月30日・上野公園)

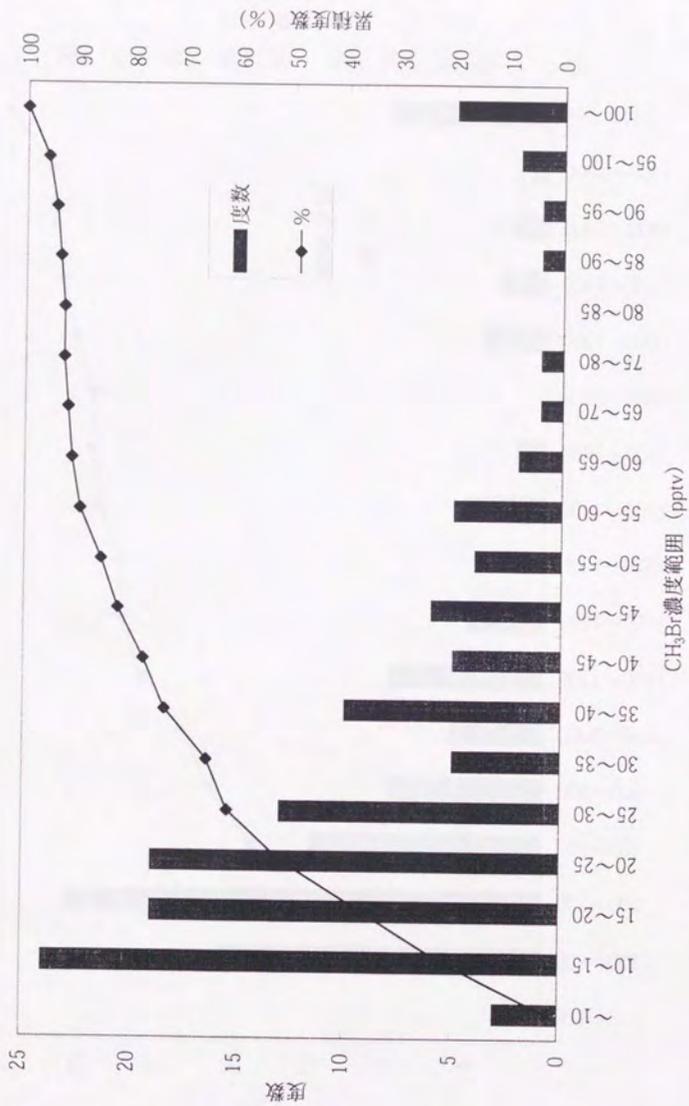


図4-6-4 都市大気中CH<sub>3</sub>Br濃度 (度数分布) (上野公園 1995年10月24日 ~ 11月30日)  
(分析回数126回)

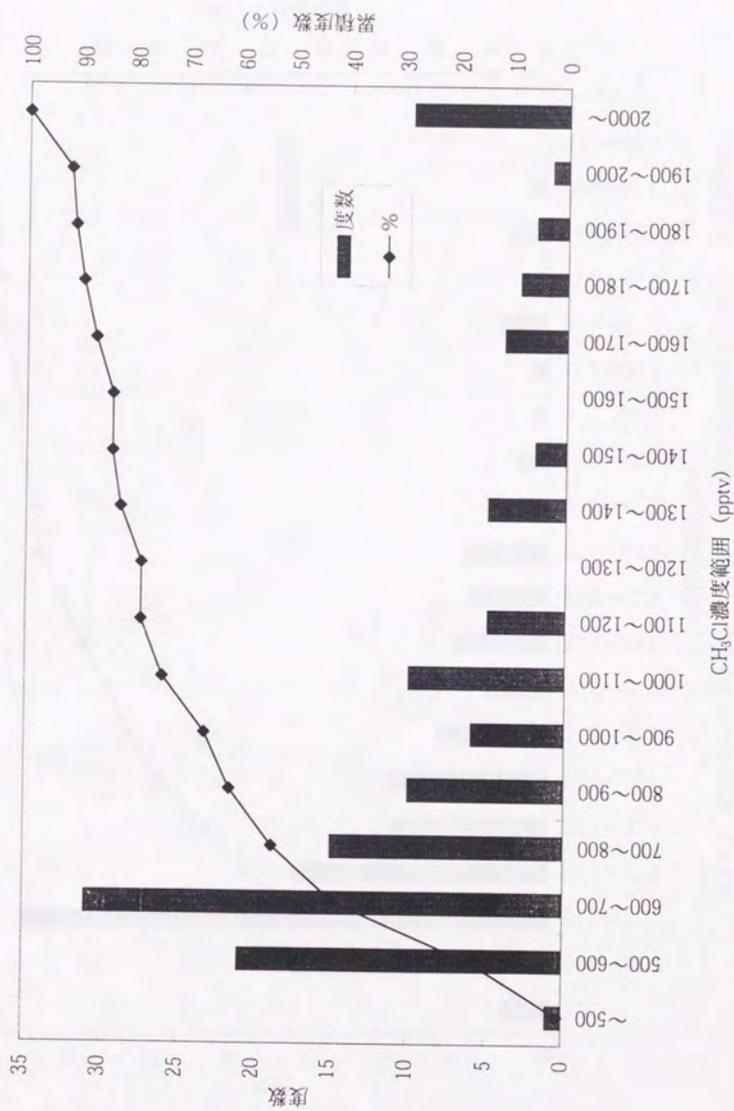
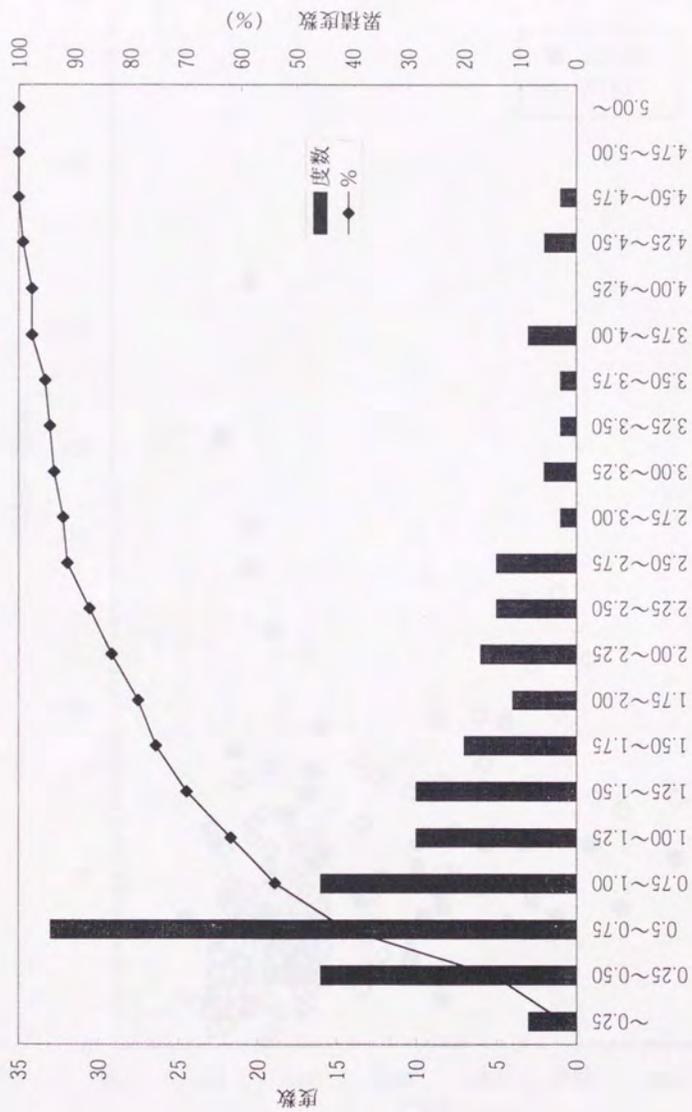


図4-6-5 都市大気中CH<sub>3</sub>Cl濃度 (度数分布) (上野公園 1995年10月24日~11月30日)  
(分析回数126回)



CH<sub>3</sub>I濃度範囲(pprv)  
 都市大気中CH<sub>3</sub>I濃度 (pprv) (上野公園1995年10月24日~11月30日)  
 (分析回数126回)

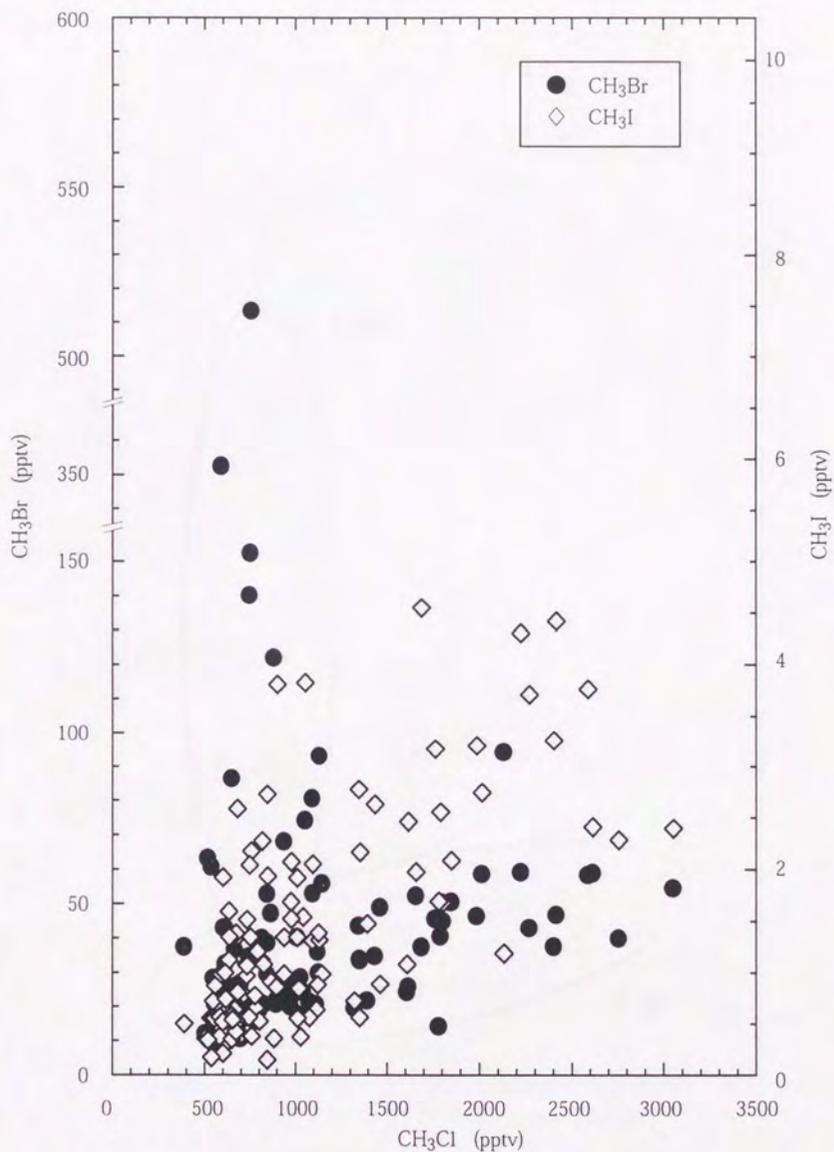


図 4-6-7- (1) 東京都心部におけるハロゲン化メチルの濃度相関  
 (1995年10月24日～11月30日、上野公園)

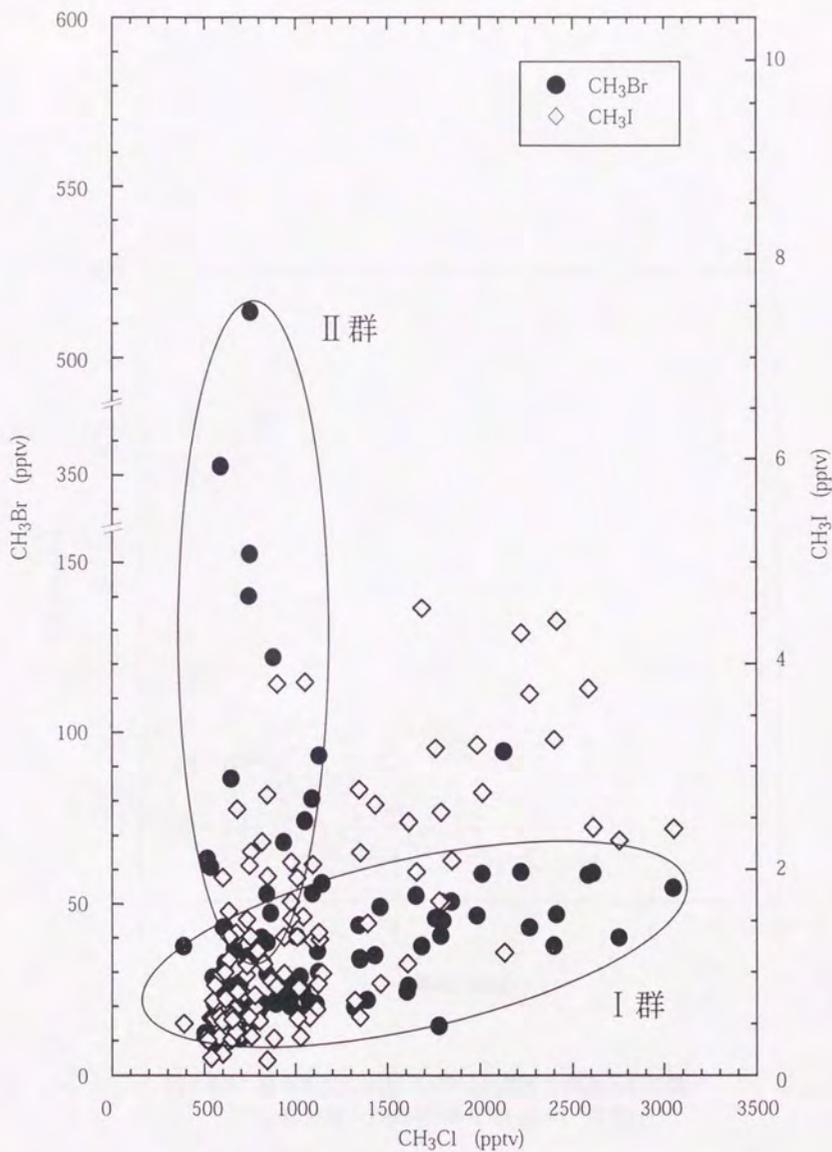


図 4-6-7- (2) 東京都心部におけるハロゲン化メチルの濃度相関  
 (1995年10月24日~11月30日、上野公園)

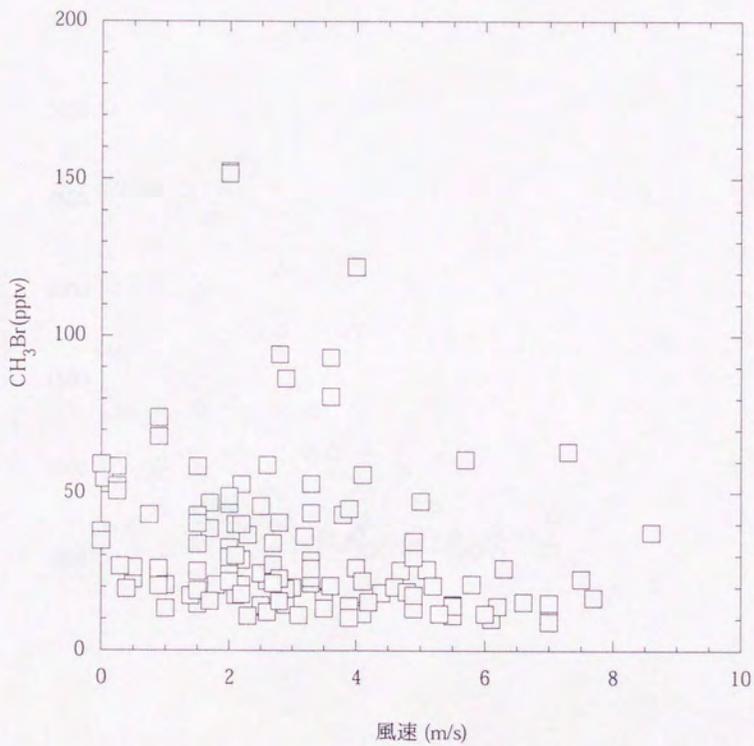


図 4-6-8 都市大気における  $\text{CH}_3\text{Br}$  濃度と風速との相関  
(上野公園、1995年10月24日～11月30日)

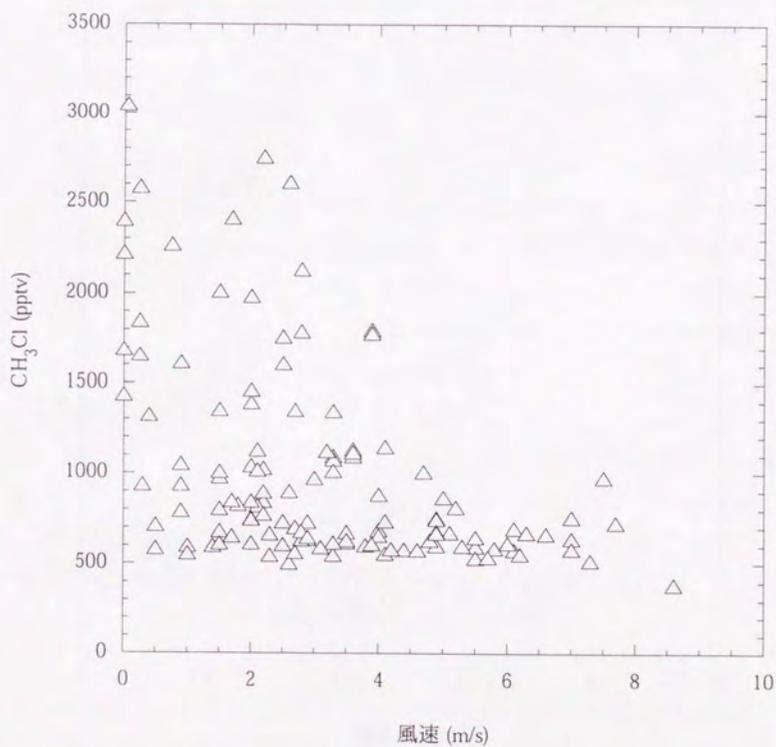


図 4-6-9 都市大気における CH<sub>3</sub>Cl 濃度と風速との相関  
(上野公園、1995 年 10 月 24 日～11 月 30 日)

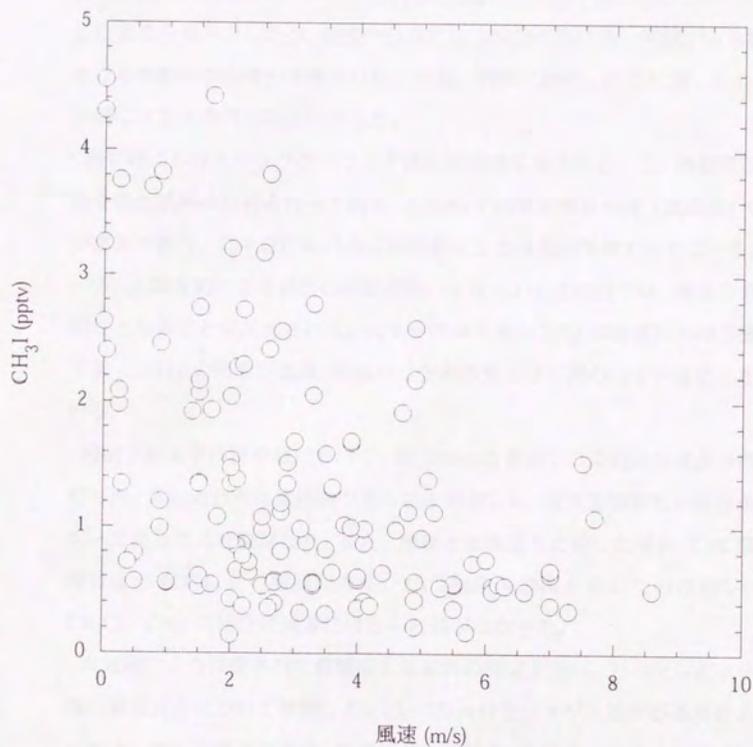


図 4-6-10 都市大気における  $\text{CH}_3\text{I}$  濃度と風速との相関  
(上野公園、1995 年 10 月 24 日～11 月 30 日)

#### 4-7 第4章のまとめ

バックグラウンドおよび都市において採取された大気試料を測定した結果を表4-7-1に示した。

・北半球中緯度におけるバックグラウンド大気レベルに近い地域として、北海道の都市や住宅地から離れた海岸地域を選んで大気を採取し、大気中微量成分の濃度を測定した。ハロゲン化メチル ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ ) は、ばらつきの小さい安定した濃度分布を示したが、濃度の分布には3成分の間に弱い相関がみられ、天然における挙動の類似性が示唆された。一方、同時に分析したCFC類、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{SF}_6$ 、との間には全く相関がみられなかった。

・南半球におけるバックグラウンド濃度を測定する方法として、南極昭和基地で採取された試料の分析を行った結果、 $\text{CH}_3\text{Br}$ では北半球中緯度(北海道)の1/2程度の濃度であり、北半球における人間活動による使用が活発であることを裏付けた。一方、人間活動による放出の割合が低いと見られる $\text{CH}_3\text{Cl}$ では、南北の濃度がほぼ同じとなることを見出された。大気中寿命の短い $\text{CH}_3\text{I}$ の南極における濃度は著しく低く、 $\text{CH}_3\text{I}$ の発生が気温、水温など生物活動と深く関わっていることを示唆している。

・房総半島太平洋海岸域において、約100kmの範囲での連続的な濃度分布の検討を行った。濃度の分布は連続的であることが示され、採取容器相互の保存条件がほぼ均一であることを確認した。また、房総と北海道を比較した場合、CFC類の平均濃度はより東京に近い房総の方が、10%程度高濃度を示したのに対し、 $\text{CH}_3\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{I}$ の場合は両者にほとんど差がなかった。

・大気球により採取された成層圏大気試料の測定を行い、ハロゲン化メチル、CFC等の高度分布について検討した。25~35km付近はオゾン濃度が高度の上昇とともに減少している領域であり、この領域における、ハロゲン化メチルの挙動は興味深い。従来、検出限界の問題から、高度25km以上の分布は報告されていない。本研究では、従来の方法に比較して、約5分の1に検出限界を下げることにより、0.5pptvを下回る $\text{CH}_3\text{Br}$ の濃度分析を可能にし、初めて、高度35kmまでの高度分布を得た。紫外光による分解によって、高度の上昇とともに、さらに濃度が減少すると予測されたが、実際には、25km以上では濃度の増大傾向が観測された。 $\text{CH}_3\text{Cl}$ に

についても、ほぼ同様の分布が得られた。これらの成分の大気中輸送過程等について、検討を行った。現在のところ完全な説明をすることはできないが、低緯度からの成層圏内における大気流入の可能性が示された。今後これらの化合物の成層圏における挙動と大気の循環の解明に、有用な情報を与えるものであると考ええる。

・東京都心部における、大気中微量成分の連続測定を行った。ハロゲン化メチル類相互の大気中濃度は気象条件の変化にともなって、大きく変動し、かつ、その挙動に相関がみられた。また、 $\text{CH}_3\text{Br}$ については、人間活動による人工的 $\text{CH}_3\text{Br}$ の放出によるとみられる、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{I}$ とは無関係な濃度変化も観測された。

表 4-7-1 大気中ハロゲン化メチルの濃度測定結果

試料採取地	CH <sub>3</sub> Cl	CH <sub>3</sub> Br	CH <sub>3</sub> I
東京 (上野公園) での平均値 (1995 年 10~11 月)	995	39.2	1.29
東京での変動	500~3000	10~500	0.25~4.50
北海道 (納沙布岬等) での平均値 (1996 年 1~3 月)	809	17.2	0.5
北海道での変動	525~1226	11~25	0.3~0.7
南極 (昭和基地) での平均値 (1996 年 1 月)	668	8.8	0.14
南極での変動	618~718	8.0~9.9	0.09~0.19

## 第5章 まとめ

CH<sub>3</sub>Brは、海洋やバイオマス燃焼など天然に発生源があるとされるとともに、農業における土壌殺菌や農産物の検疫燻蒸、建築物の屋内燻蒸など、人工的に生産されたものの使用が近年急増しており、成層圏オゾン破壊能がCFCに匹敵する物質として規制が検討され、大気中挙動の解明が急がれている化合物である。しかし、大気中濃度は約10 pptvと極めて低く、これまで高精度な測定がなされなかった。また、CH<sub>3</sub>Brの天然における生成の過程に深い関わりがあると考えられているCH<sub>3</sub>Cl、CH<sub>3</sub>Iについても濃度が低く、測定が困難なことから大気中濃度、挙動の知見が著しく不足している。

本研究では、これらハロゲン化メチル(CH<sub>3</sub>Br、CH<sub>3</sub>Cl、CH<sub>3</sub>I)の大気中濃度測定を主とし、CFC類、N<sub>2</sub>O、SF<sub>6</sub>等の同時分析も行うことにより、これら大気中微量成分の分布、変動並びに挙動を解明することを目的として、分析装置を新たに製作し、さらに北半球中緯度を中心に大気中微量成分の分析を試みた。

CH<sub>3</sub>Brは低濃度であるのに加え、ECD感度も低く、また高沸点かつ水溶性を有するために、ハロゲン化メチルの中でも最も検出困難な成分であった。そのため、

- (1) 脱水トラップ使用せずにカラムによる分離によって脱水を行う
- (2) 溶出時間の接近する成分を別々に温度調節をする2段カラムを用いて完全分離を行う
- (3) 不純物による感度変化を抑制するためにカラム焼だしの条件を厳密に検討する等の検討を行い、高精度の濃度分析方法を開発した。最適な分析条件の検討の結果、ハロゲン化メチル、CFC、N<sub>2</sub>O、SF<sub>6</sub>等の同時測定が可能となった。

製作した分析装置を使用して大気試料を分析した結果、

- (1) バックグラウンド大気試料ではハロゲン化メチル相互に弱い相関が見られた。
- (2) 南極昭和基地で採取された試料との比較を行った。
- (3) 高度分布を調べた結果、高度0~35 kmまでの成層圏内のCH<sub>3</sub>Br、CH<sub>3</sub>Cl、CFC類、N<sub>2</sub>O、SF<sub>6</sub>についての濃度分布が初めて得られた。
- (4) 東京都心部における継続測定により、CH<sub>3</sub>Brの都市部で人間活動に伴うと思われる高濃度が観測され、それらは燃焼等によるものと、人工的に生産され使用されたものの2群に大別された。

これらハロゲン化メチルの発生・消滅の過程は複雑であり、今後長期にわたる濃度測定と発生域におけるより詳細な観測を継続していくことによって、さらにその挙動の解明を進めていく必要がある。

## 参考文献

- 1 Y. Makide, L. Chen, and T. Tominaga, *Proc. International Symposium on Global Cycles of Atmospheric Greenhouse Gases*, Sendai, Japan, March, 38 (1994),  
Accurate measurements and changing trends of atmospheric concentrations of CFC-11, CFC-12, CFC-113, CFC-114,  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ , halon-1301, and halon-1211.
- 2 World Meteorological Organization (WMO), Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1994, *WMO Global Ozone Res. and Monitor. Proj.* **37** (1995).
- 3 S. A. Montzka, J. H. Butler, R. C. Myers, T. M. Thompson, T. H. Swanson, A. D. Clarke, L. T. Lock, and J. W. Elkins, *Science*, **272**, 1318 (1996),  
Decline in the tropospheric abundance of halogen from halocarbons : implications for stratospheric ozone depletion.
- 4 メチルブロマイド工業会 . 臭化メチルのオゾン層に及ぼす影響に関する検討資料 (1994) .
- 5 J. G. Anderson, W. H. Brune, and M. H. Proffitt, *J. Geophys. Res.*, **94**, 11465 (1989),  
Ozone destruction by chlorine radicals within the Antarctic vortex: The spatial and temporal evolution of  $\text{ClO} - \text{O}_3$  anticorrelation based on in situ ER-2 data.
- 6 *Global Ozone Research and Monitoring Report No.25: Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1991*(World Meteorological Organization, Geneva, 1992).
- 7 P. Zurer, *C & EN*, Nov. 14, 29 (1994),  
Fate of methyl bromide is still up in the air.
- 8 P. Zurer, *C & EN*, Nov. 14, 8 (1994),  
Iodine may be a missing link in ozone depletion .
- 9 H. B. Singh, L. J. Salas, and R. E. Stiles, *J. Geophys. Res.*, **88**, 3684 (1983),  
Methyl halides in and over the Eastern Pacific (40°N - 32°S).
- 10 M. A. K. Khalil, R. A. Rasmussen, and R. Gunawardena, *J. Geophys. Res.*, **98**, 2887 (1993),  
Atmospheric methyl bromide : Trends and global mass balance.
- 11 J. M. Lobert, J. H. Butler, S. A. Montzka, L. S. Geller, R. C. Myers, J. W. Elkins, *Science*, **267**, 1002 (1995),  
A net sink for atmospheric  $\text{CH}_3\text{Br}$  in the East Pacific Ocean.
- 12 W. W. Berg, L. E. Heidt, W. Pollock, P. D. Sperry and R. J. Cicerone, *Geophys. Res. Lett.*, **11**, 429 (1984),  
Brominated organic species in the arctic atmosphere.
- 13 S. M. Schauffler, L. E. Heidt, W. H. Pollock, T. M. Gilpin, J. F. Vedder, S. Solomon, R. A. Rueb, and E. L. Atlas, *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 2567 (1993),  
Measurements of halogenated organic compounds near the tropical tropopause.

- 14 S. Lal, P. Fabian, P. Patra and B. H. Subbaraya, *Tellus*, **46B**, 373 (1994),  
Vertical distribution of methyl bromide over Hyderabad, India.
- 15 H.B. Singh, L. Salas, W. Viezee, B. Sitton, and R. Ferek, *Atmos. Env.*, **26A**, 2929 (1992)  
Measurement of volatile organic chemicals (VOC) at selected sites in California.
- 16 M. A. K. Khalil and R. A. Rasmussen, *Geophys. Res. Lett.*, **11**, 437 (1984),  
Statistical analysis of trace gases in arctic haze.
- 17 S. A. Penkett, B. M. R. Jones, M. J. Rycroft, and D. A. Simmons, *Nature*, **318**, 550  
(1985), An interhemispheric comparison of the concentrations of bromine compounds in  
the atmosphere.
- 18 R. J. Cicerone, L. E. Heidt, and W. H. Pollock, *J. Geophys. Res.*, **93**, 3745 (1988)  
Measurements of atmospheric methyl bromide and bromoform.
- 19 Y. L. Yung, J.P. Pinto, R. T. Watson, and S. P. Sander, *J. Atmos. Sci.*, **37**, 339 (1980),  
Atmospheric bromine and ozone perturbations in the lower stratosphere.
- 20 T. Shimazaki, *Minor Constituents in the middle atmosphere*, p. 34, (Terra Scientific  
Publishing Company Tokyo, 1985).
- 21 D. Gillotay and P. C. Simon, *Annales Geophysicae*, **6**, 211 (1988),  
Ultraviolet absorption cross-sections of methyl bromide at stratospheric temperatures.
- 22 S. Solomon and A. R. Ravishankara, *J. Geophys. Res.*, **99**, 20491 (1994),  
On the role of iodine in ozone depletion.
- 23 S. Solomon and A. R. Ravishankara, *J. Geophys. Res.*, **99**, 20929 (1994),  
Ozone depletion and global warming potentials of CF<sub>3</sub>I.
- 24 S. Manó, M. O. Andreae, *Science*, **263**, 1255 (1994),  
Emission of methyl bromide from biomass burning.
- 25 H. B. Singh and M. Kanikidou, *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 133 (1993),  
An investigation of the atmospheric sources and sinks of methyl bromide.
- 26 D. L. Albritton and R.T. Watson., Methyl bromide and the ozone layer: a summary of  
current understanding, in *Methyl Bromide: Its Atmospheric Science, Technology and  
Economics, Montreal Protocol Assessment Supplement*, edited by R. T. Watson, D. L.  
Albritton, S. O. Anderson, and S. Lee-Bapty, 3-18, United Nations Environment  
Programme, Nairobi, Kenya (1992).
- 27 C. E. Reeves and S. A. Penkett, *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 1563 (1993),  
An estimate of the anthropogenic contribution to atmospheric methyl bromide.
- 28 J. B. Butler, *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 185 (1994),  
The potential role of the ocean in regulating atmospheric CH<sub>3</sub>Br.

- 29 W. Mabey and T. Mill, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **7**, 383 (1978),  
Critical review of hydrolysis of organic compounds in water under environmental  
conditons.
- 30 S. Elliot, PhD. Thesis, University of California Irvine (1984),  
The chemistry of some atmospheric gases in the ocean
- 31 I. E. Gentil, L. Ferrais, and S. Crespi, *Pestic. Sci.*, **25**, 261 (1989),  
The degradation of methyl bromide in some natural fresh waters.
- 32 R. S. Oremland, L. G. Miller, and F. E. Strohmaier, *Environ. Sci. Technol.* (1994),  
Degradation of methyl bromide in anaerobic sediments.
- 33 M. E. Resche, M. R. Hyman, and D. J. Arp, *Appl. Environ. Microbiol.*, **56**, 2568 (1990),  
Biodegradation of halogenated hydrocarbon fumigants by nitrifying bacteria.
- 34 S. A. Yvon and J. H. Butler, *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 53 (1996),  
An improved estimate of the oceanic lifetime of atmospheric  $\text{CH}_3\text{Br}$ .
- 35 H. B. Singh, L. J. Salas, H. Shigeishi, E. Scribner, *Global distribution of selected  
halocarbons, hydrocarbons,  $\text{SF}_6$ , and  $\text{N}_2\text{O}$*  (Publ. EPA-600/3-78-100, Environmental  
Protection Agency, Research Triangle Park, N.C., 1978).
- 36 R. G. Prinn, R. F. Weiss, B. R. Miller, J. Huang, F. N. Alyea, D. M. Cunnold, P. J. Fraser,  
D. E. Hartley, and P. G. Simmonds, *Science*, **269**, 187 (1995),  
Atmospheric trends and lifetime of  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$  and global OH concentraions.
- 37 *Monographs on organic air pollutants. Final report to the National Cancer Institute*,  
NCI contract N01-CP-26004-02.
- 38 R. A. Rasmussen, M. A. K. Khalil, R. Gunawardena and S. D. Hoyt, *J. Geophys. Res.*, **87**,  
3086 (1982),  
Atmospheric methyl iodide( $\text{CH}_3\text{I}$ ).
- 39 H. Baumann and K. G. Heumann, *Fresenius Z. Anal.*, 186 (1989),  
Analysis of organo-bromine compounds and HBr in motor car exhaust gases with a GC/  
microwave plasma system.
- 40 R. Gunawardena, *Ph. D. dissertation*, Oregon Grad. Inst. Beaverton (1989),  
Global distribution of organo-bromine gases
- 41 S. A. Montzka, J. H. Butler, J. W. Elkins, S. Yvon, A. Clarke, J. Lobert, and L. Lock,  
*EOS*, **76**, 17, 160, (spring suppl.) (1995),  
Difficulties associated with measuring atmospheric levels of methyl bromide and other  
methyl halides.
- 42 R.A. Rasmussen and M.A. K. Khalil, *Geophys. Res. Lett.*, **11**, 433 (1984),  
Gaseous bromine in the arctic and arctic haze.

- 43 A. Zakis and C. F. Poole, *J. Chromatography Library*, **20**,  
Electron capture - theory and practice in chromatography.
- 44 H. B. Singh, L. J. Salas, H. Shigeishi, A. J. Smith, E. Scribner, and L. A. Cavanagh, EPA-  
600/3-79-107, Nov. 1979,  
Atmospheric distributions, sources and sinks of selected halocarbons, hydrocarbons, SF<sub>6</sub>,  
and N<sub>2</sub>O.
- 45 M. O. Andreae, E. Atlas, G. W. Harris, G. Helas, A. de Kock, R. Koppmann, W.  
Maenhaut, S. Manø, W. H. Pollock, J. Rudolph, D. Scharffe, G. Schebeske, and M.  
Welling, *J. Geophys. Res.*, **101**, 23603 (1996),  
Methyl halide emissions from savanna fires in southern Africa.

## 謝辞

本研究を行うのに際し、指導教官として研究の場を与えてくださり、大気化学の基礎から最新の技術、知見に至るまで、一貫して指導、助言して下さった、巻出義紘教授に感謝致します。

修士課程から、博士課程に至る6年間にわたり、指導して下さった、富永健名誉教授に感謝致します。

貴重な助言の数々を賜った、葉袋佳孝現武蔵大学教授、山田康洋博士、久保謙哉博士、並びに旧富永研究室の諸先輩方、関係者の方々に感謝致します。

長い大学院生活をともにして、研究論議をはじめ、活発に意見交換し、助けあった巻出研究室、旧富永研究室の皆さんに感謝致します。

長きにわたり、諸々の面倒を引き受けて下さり、実験装置の製作、維持、管理に対し、協力して下さったアイソトープ総合センター関係者の方々に感謝致します。

退館時間がおそくなり、ご迷惑をおかけした夜間の管理室スタッフの皆さんに感謝致します。

生活と学業の両立に際し、多大なる協力をして頂いた、大平伸氏に感謝致します。

最後に、学業の継続に対し理解を示し、物心両面でささえてくれた母、多くの友人、そして松島真由美さんに、心から感謝し、敬意を表します。

