

### 第3回(2007年)日本大気化学会奨励賞

受賞者: 金谷有剛(海洋研究開発機構)

受賞課題: 都市及び海洋大気中における OH、HO<sub>2</sub> ラジカル測定による光化学反応過程の解明と理論の検証

受賞理由: フリーラジカルは、高い反応性を持つことから大気中の様々な化学反応に関与する。特に、OH、HO<sub>2</sub> ラジカルは、対流圏大気中で光化学的に生成され、オゾンの生成・消滅に深く関わるとともに、メタンなど大気成分の寿命を決定する重要な酸化剤である。これらのラジカルは、気相だけではなく、エアロゾル相・水相で起こる様々な化学反応にも関わり、対流圏の物質循環に重要な役割を果たしていると考えられている。しかし、その高い反応性ゆえに濃度は低く、実大気におけるこれらラジカルの直接測定はこれまで容易でなかった。

金谷有剛会員は、レーザー誘起蛍光法を用いた対流圏 OH、HO<sub>2</sub> ラジカル測定装置の開発をおこない、大気中 OH の検出下限数密度として  $2 \times 10^5$  radicals cm<sup>-3</sup> を達成した。この性能は、同様の原理により実大気中 OH 測定を実現している米・独・英のグループと同程度か、それらを上回るレベルにある。

金谷会員はこの世界最高レベルの測定装置を用いて、東京における冬季・夏季の大気観測に参加し、OH、HO<sub>2</sub> 濃度の測定を行うと共に、その結果を非メタン炭化水素の観測データに基づくモデル計算と比較し、対流圏光化学反応の核である OH、HO<sub>2</sub> ラジカルの連鎖反応理論の検証を行った。その結果、同氏は NO 濃度が高いときにモデル計算による HO<sub>2</sub> 濃度が過小評価されることを見だし、両者の反応速度で決まるオゾン生成速度が過小評価されている可能性を指摘した。その原因として、HO<sub>2</sub>+NO<sub>2</sub> の反応で生成し HO<sub>2</sub> に比べ 100 倍の濃度で存在すると思われる リザーバー物質、すなわち HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> の反応過程に未知反応が存在することなどを指摘した。この結果は、都市大気中の光化学オゾン生成に関する NO<sub>x</sub>-Limit、VOC-limit の領域が従来考えられてきたものと異なる可能性を指摘しており、オキシダント対策戦略の議論に新たな一石を投じたものである。すなわち、既存の理論に基づくモデルでは VOC-limit であるはずの大気が、実際には NO<sub>x</sub>-limit である可能性が示された。こうした成果は、HO<sub>2</sub> ラジカルの実測によってはじめて可能となったものであり、都市大気光化学反応過程の議論にブレークスルーをもたらすものであると高く評価される。

金谷会員は、隠岐、沖縄、利尻の清浄な海洋性大気中において実施した、OH、HO<sub>2</sub> ラジカル濃度の実測値と、現在最善と思われる対流圏光化学反応機構を組み込んだ理論に基づく計算値との間には、2倍近い有意な差がしばしば見られることを発見し、海洋大気中においても未知なる反応過程が存在する可能性を指摘した。未知過程として、同会員は HO<sub>2</sub> ラジカルのエアロゾル表面への取り込みなどの可能性を検討し、特に、利尻島での観測からは、海洋生態系(主に藻類)が大気中に放出するヨウ素化合物から生成する IO ラジカルが HO<sub>2</sub> と反応し、OH ラジカルを過剰に生成しているとの仮説を初めて提唱した。近年、アイルランドで行われた OH、HO<sub>2</sub>、IO ラジカル同時観測によってこの仮説は検証されつつある。

以上のように、金谷有剛会員の研究は、国内外における大気化学の分野で高い評価を受けてい

る。よって、同会員の研究業績は、大気化学研究会奨励賞に値するものと認められた。