

学 位 論 文 題 名

Stable Carbon Isotopic Composition  
of Volatile Hydrocarbons as Tracer  
for Chemical Reaction in the Marine Atmosphere

（海洋大気における化学反応トレーサーとしての  
揮発性炭化水素の炭素安定同位体比）

学位論文内容の要旨

エタンやプロパンなどの揮発性炭化水素は、メタンの $10^{-3}$ 以下の非常に低い濃度で大気中に存在しているが、これらは対流圏の主要な酸化剤であるOHラジカルに対して高い反応性をもつため、OHラジカルの寿命を左右する重要な化合物群である。またこの反応において自らはカルボニル化合物などに変換される過程の中で光化学的にオゾンを生産する。対流圏オゾンは主要な温室効果ガスの一つであり、対流圏の光化学過程を駆動する中心的な化学種である。こうした重要性から、これまでこれらの濃度測定を基にした起源や除去過程に関する研究が行われてきた。こうしたなか、近年、揮発性炭化水素など大気中に存在する様々な有機化合物の大気からの除去におけるCl原子の役割が注目されている。Cl原子は揮発性炭化水素に対してOHラジカルの数倍から数百倍の高い反応性を持つため、比較的低い濃度でも大気化学的に重要な役割を果たしている可能性がある。しかしながら、その濃度を直接測定することは困難であり、対流圏におけるその役割については明らかにされていない。

その一方で、近年、揮発性炭化水素の炭素安定同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}$ ) を測定する技術が開発され、実大気へ応用されつつある。揮発性炭化水素の $\delta^{13}\text{C}$ はそれらの起源や除去過程を反映した有用な情報を持っていると考えられるが、それらの $\delta^{13}\text{C}$ 値の空間分布や $\delta^{13}\text{C}$ 値の変動要因などについてはほとんど報告例がない。

本研究では、東アジア地域からの汚染の影響が指摘されている西部北太平洋など北太平洋上においてひろく試料の採取を行い、試料中の揮発性炭化水素の濃度測定とともにそれらの $\delta^{13}\text{C}$ を測定することにより、これらの分布の特徴を明らかにした。また、それを基にそれらの起源や分解過程、特に海洋大気におけるCl原子の重要性

について考察した。

まず、中緯度域の西部北太平洋において、エタンの濃度は1.7から0.6 ppbvの変動を示した。このときエタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値は-19~-27‰の間で約8‰の変動を示し、その濃度減少に伴って重くなる傾向がみられた。これはエタンの分解過程における動的同位体効果によるものと考えられる。また、ブタンの $\delta^{13}\text{C}$ 値の変動についても、除去の際の動的同位体効果が影響していることが示唆された。これらの化合物の濃度と $\delta^{13}\text{C}$ 値の変動傾向から見積もられたみかけの同位体分別係数は、エタンにおいて1.006、i-ブタンおよびn-ブタンでは1.003であり、明らかな違いがあることが確認された。これらの化合物の炭素数の差に起因する動的同位体効果の希釈の程度の違いを考慮すると、酸化剤に攻撃を受けた炭素原子における動的同位体分別効果はエタンとブタンにおいて等しいことが示唆された。

また、外洋域における $\delta^{13}\text{C}$ 値の分布を明らかにするため、西部北太平洋から東赤道太平洋にかけて試料の採取を行った。熱帯集束帯 (ITCZ) の北側にあたる西部北太平洋から中部赤道太平洋にかけて、エタン、プロパン、ブタンの濃度が減少し、それらの $\delta^{13}\text{C}$ は重くなる傾向が見られた。このことから、これらの低分子炭化水素が分解を受けながら中緯度から低緯度へ輸送されているというこれまでの定説が同位体的にも裏付けられた。また、ITCZの南側にあたる中部赤道太平洋から東部赤道太平洋では南東貿易風による南米からの汚染の影響が示唆されてきた。しかしながら、エタンの濃度 (約0.3 ppbv) 及び $\delta^{13}\text{C}$ 値 (約-19‰) は、とらえられた空気塊が十分に長い時間大気中で反応を受けたことを示しており、大陸から同海域上への汚染物質の輸送の影響は小さいと考えられた。

更に、エタンの $\delta^{13}\text{C}$ をCl原子のトレーサーとして用いるため、大型光化学チャンバーによる反応実験を行った。その結果、エタンとCl原子との反応における同位体分別係数は $1.0085 \pm 0.003$ であった。これは既に報告されているOHラジカルとの反応における分別係数 (1.006) よりも大きな値である。これらの分解反応における同位体分別係数を中緯度の西部北太平洋上で観測されたみかけの分別係数と比較した結果、海洋大気中の塩素原子の濃度は最大で $4 \times 10^3 \text{ atom cm}^{-3}$ であることが見積もられた。Cl原子とOHラジカルの反応性の違い、及びOHラジカルの平均的な濃度を考慮すると、海洋大気におけるCl原子の酸化剤としての役割はマイナーであることが示唆された。さらに、この手法を大気中の寿命がより短い炭化水素に応用することで、高い濃度のCl原子が存在すると考えられている海洋境界層内におけるCl原子の理解が進むことが期待される。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 河 村 公 隆

副 査 教 授 乗 木 新一郎

副 査 助教授 田 中 教 幸

副 査 助教授 中 塚 武

副 査 主任研究官 横 内 陽 子 (独立行政法人国立環境研究所)

## 学 位 論 文 題 名

### Stable Carbon Isotopic Composition of Volatile Hydrocarbons as Tracer for Chemical Reaction in the Marine Atmosphere

(海洋大気における化学反応トレーサーとしての  
揮発性炭化水素の炭素安定同位体比)

エタンやプロパンなどの揮発性炭化水素は、大気の主要な酸化剤である OH ラジカルと反応し、大気中でオゾン、カルボニル、過酸化物、一酸化炭素など、大気化学的に重要な化合物を生成する。こうした前駆体としての重要性から、これらの濃度測定を基にした起源や除去過程に関する研究が行なわれてきた。近年、メタンや一酸化炭素などの微量成分の挙動の解明にはそれらの炭素安定同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}$ ) が用いられ、それらの起源や輸送過程に関する多くの成果が得られてきた。最近、揮発性炭化水素の  $\delta^{13}\text{C}$  を比較的少量のサンプルから測定する技術が開発され、実大気への応用がはじまった (Rudolph et al., 1997; Tsunogai et al., 1999)。これらの先駆的な研究は、揮発性炭化水素の起源・輸送・分解過程などの評価において、 $\delta^{13}\text{C}$  の情報が有効であることが示唆したが、 $\delta^{13}\text{C}$  の空間分布や分解過程における  $\delta^{13}\text{C}$  値の変動についてはほとんど明らかにされていない。

本論文では、東アジア地域の人間活動の影響が強いと考えられる西部北太平洋など北太平洋上において揮発性炭化水素の濃度分布とその炭素安定同位体比に着目し、それらの起源・輸送・分解過程を明らかにすることを目的とした。そのために 北太平洋上にて広く大気試料の採取を行ない、大気中の揮発性炭化水素の濃度とともに、 $\delta^{13}\text{C}$  値を測定することにより、これらの起源・輸送・分解過程に関する新たな情報を抽出した。

西部北太平洋上において、エタンの  $\delta^{13}\text{C}$  値は  $-19 \sim -26\text{‰}$  の間で約 8‰ の変動を示し、その濃度減少とともに重くなる傾向が認められた。また、海洋上で観測された  $\delta^{13}\text{C}$  値は都市域で報告されている値よりも重いことから、エタンが都市域から海洋大気へ長距離輸送される

間に同位体の分別を受けたと考えられた。一方、 $n$ -ブタンの $\delta^{13}\text{C}$  値と濃度の関係は、OH ラジカルによる  $n$ -ブタンの分解から予想される関係と比べて著しく異なっており、輸送中の空気塊の混合の影響が強いことが示唆された。これらの起源や輸送過程について考察するため、測定された $\delta^{13}\text{C}$  値の変化から光化学的年齢を算出した。その結果、エタンと  $n$ -ブタンの年齢はそれぞれ、 $46 \pm 26$  日、 $2 \pm 6$  日であった。この違いはこれら揮発性炭化水素の反応性の違いに起因するものであると解釈された。見積もられた  $n$ -ブタンの年齢は、流跡線解析から推定された空気塊の陸からの輸送時間とよい一致を示したことから、 $n$ -ブタンの $\delta^{13}\text{C}$  はよりローカルな汚染域からの輸送のトレーサーとして有用であると考えられた。一方、エタンについてはその大気中での寿命の長さ（約 60 日）から、より地域的なソースからの輸送を反映していることが示唆された。

次に申請者は、西部北太平洋から東赤道太平洋にかけての外洋域において同様な観測を行なった。中緯度の西部北太平洋から熱帯収束帯（ITCZ）の北側にあたる中部赤道太平洋にかけて、エタン、プロパン、ブタンなどの濃度が減少し、それらの $\delta^{13}\text{C}$  値は重くなる傾向を見いだした。この結果から、これらの揮発性炭化水素が分解を受けながら中緯度から低緯度へ輸送されるというこれまでの考えが同位体的にも支持されることが明らかとなった。また、ITCZ の南側にあたる中部赤道太平洋から東部赤道太平洋において、エタンの $\delta^{13}\text{C}$  値は約 -19‰の重い値が一様に観測されたのに対して、プロパンの場合には 10‰もの大きな変動が認められた。流跡線解析の結果と合わせ、長寿命のエタンは ITCZ を超えて北側から南側へ輸送されたのに対し、より寿命の短いプロパンについては南米から時折輸送される大陸性空気塊の影響が強かったものと解釈された。

最後に申請者は、海洋大気での酸化剤としての役割が注目されている塩素原子の濃度を見積もるために、揮発性炭化水素（エタン、 $n$ -ブタン）の $\delta^{13}\text{C}$  を用いた実験を行なった。大型光化学チャンバー内で揮発性炭化水素と塩素原子を反応させ、揮発性炭化水素の濃度の減少とそれに伴う $\delta^{13}\text{C}$  値の上昇から分解反応にともなう安定炭素の同位体分別係数を計算した。その結果、塩素原子との反応における揮発性有機物分別係数は OH ラジカルとの反応によるものよりも大きいことが明らかとなった。次に、これらの分別係数を用いて、西部北太平洋上で観測されたエタンのデータを解析したところ、塩素原子の濃度は最大でも  $3 \times 10^3$  個  $\text{cm}^{-3}$  と見積もられた。この結果は、揮発性炭化水素の酸化分解に果たす塩素原子の役割は OH ラジカルに比べてそれほど重要ではないことが結論された。

審査委員一同は、これらの研究成果を評価し、大学院課程における研鑽や単位取得なども併せて、申請者が博士（地球環境科学）の学位を受けるに値する十分な資格を有するものと判定した。