

学 位 論 文 題 名

Variation and Chemical Composition of Semi-Volatile Organic Compounds in the Forestal Atmosphere

（森林大気における半揮発性有機化合物の化学組成とその変動）

学位論文内容の要旨

本研究の目的は、大気中に存在する生物起源の半揮発性有機化合物(SOCs)による有機エアロゾルの生成および成長過程を明らかにすることである。そこで、アニユラー・デニューダー・サンプリング・システム(ADSS)を基本とした試料採取法を開発するとともに、その新しい方法・装置を用いて実際に演習林での観測を行った。ADSS は、マルチチャンネル・アニユラー・デニューダー（以下デニューダー管）と、石英フィルターで構成されており、ガス分子とエアロゾル粒子の拡散速度の違いから、ガス分子だけが選択的にデニューダー内壁に接触し、エアロゾルはそのままデニューダー管を通り抜ける仕組みとなっている。デニューダー管の内壁には、対象化合物を選択的に捕集する試薬を塗布して、対象化合物のうちガス状のものだけが捕集される。そして、デニューダー管を通り抜けたエアロゾル粒子を石英フィルターとバックアップデニューダーで捕集する。この ADSS を用いることで、大気中の SOCs 濃度をガス状のものとエアロゾル状のもの、それぞれ別々に、しかも正確に測定することが可能となった。本研究において新たに開発した ADSS は、夏期の森林で3～4時間おきの試料採取が可能であるため、炭素数2～10程度のヒドロキシカルボニル、ジカルボニル、アルデヒドおよびカルボン酸類といった SOCs の濃度およびガス/エアロゾル分配比だけでなく、その日変化も捕らえることができる。

ADSSを用いた観測を、北大の雨龍地方演習林において2001年8月13日～15日に行った。その結果、生物起源の VOCs として最大の放出量を持つイソプレンが分解してできる SOCs である、グリコールアルデヒドとヒドロキシアセトンがガス相とエアロゾル相の両方で検出した。これらのガス相での濃度は早朝から急激に増加し、午後2時頃極大となり夜にかけて速やかに減少するというはっきりとした日変化を見せた。それに対してエアロゾル相での濃度はガス相のそれと同じくはっきりとした日変化を見せたものの、その極大が現れる時間はガス相のそれから2～4時間遅れていた。このことは、いったんガス相に生成または放出されたこれらの SOCs が数時間遅れてエアロゾル相へ移行していることを示している。このほかにも、植物が直接放出していると考えられる n-ノナールや n-デカール、および植物の表皮が酸化されて生成する、4-オキソペンタールなどの SOCs についても、同様の傾向が見られ、これらの SOCs のエアロゾル相における濃度は、生物起源ケト酸の一種、ピノン酸に匹敵するものであった。ピノン酸は生物起源のエアロゾル成分として豊富に存在し、最も主要なものの一つと考えられている化合物である。このことから、上述のような本研究によって新たに測定された SOCs も森林におけるエアロゾルの生成や成長に大きく寄与していることが新たに分かった。

さらに今年、2002年8月22日～29日に、同じく雨龍地方演習林にて、今回は ADSS だけでなく、上述の化合物の前駆体である VOCs 濃度や Differential Mobility Analyzer (DMA)によるエアロゾルの粒径分布をも測定対象に加えた観測を行った。DMA は、直径約 10 nm～約 400 nm のエアロゾル粒径分布をリアルタイムで測定することができる。観測の結果、1日を通して快晴だった8月26日には上述の5つの SOCs について前年の観測と同じように、ガス相濃度の急激な増加と、それに数時間遅れてのエアロゾル相濃度の増加が見られた。エアロゾル相濃度がこの日の最大となった時間帯（22時付近）に、数 10 nm 付近の特に微細なエアロゾルの個数濃度が急激な増加を見せていることが DMA によって分かった。このことは、森林大気中の物質が gas-to-particle conversion によって新しく、微細なエアロゾルを形成していることを示してい

る。

また、同28日は曇りと雨で日射は弱かったもののガス相の濃度増加は晴天時と同様に見られ、各SOCsの極大濃度も晴天時のそれとほとんど変わらなかった。それに対して、エアロゾル相濃度は晴天時のようには増加せず、26日に見られたようなエアロゾル個数濃度の急激な増加も見られなかった。また、快晴で湿度も低かった26日においては全ての化合物について、エアロゾル濃度/ガス・エアロゾル合計濃度の比($P/(G+P)$ 比)が、同様の変化を見せた。それに対して、曇天で湿度が高かった28日においては、水に溶けやすいグリコールアルデヒド、ヒドロキシアセトン、4-オキソペンタナールの $P/(G+P)$ 比だけが湿度の増加とともに増加した。水に溶けにくいn-ノナナールやn-デカナールの $P/(G+P)$ 比には、そのような傾向はなく、1日を通して大きくは変わらなかった。これらのことから、晴天時においてはこれらのSOCsが、gas-to-particle conversionによってエアロゾルを生成したり、大気中にできたエアロゾルに付着することでエアロゾル相へ移っていると考えられる。一方、曇天-雨天などの日射やエアロゾルが少なく湿度が高い条件では、水溶性の化合物が選択的にエアロゾル相へ移っており、これは晴天時のときとは異なる過程、すなわちエアロゾル中の水相への溶解や吸着によって水溶性のSOCsがエアロゾル相へ移っていることを示唆している。

一方、ガス相におけるSOCs濃度は、昨年の観測と同様に日中に濃度最大となるような、はっきりとした日変化を見せた。この傾向は、グリコールアルデヒド、ヒドロキシアセトン、n-ノナナール、n-デカナール、4-オキソペンタナールおよびその他いくつかのジカルボニル化合物について共通しており、これらのSOCsの濃度変化は、その起源や生成過程が大きく異なるにも関わらず、全くと言っていいほど同じ傾向であった。また、これらのSOCs濃度変化の傾向は観測地点における気温のそれにも酷似しており、ガス状のSOCs濃度はほとんど気温によって説明できることが分かった。このことから、森林大気中のSOCs濃度は、SOCsがリザーバーである植物表面などから揮発したり、ガス相から除去されることによって決まっており、大気中の化学反応などによるソース強度の変化はあまり重要でないということが強く示唆された。

以上、本研究によって新たに測定されたSOCsが生物起源エアロゾルの構成物質として重要であり、これらのエアロゾル生成への寄与は、気象条件やその化合物の性質によってかなり異なること、そして、これらのガス相への放出量は、森林におけるリザーバーからの揮発によって決まっているということが本研究によって新たに考えられた。

以上の森林観測の他に、2001年5月19日から26日までの間、西部北太平洋において大気中および表層海水中のイソプレン濃度を測定し、イソプレンの海洋-大気フラックスを求めた。測定については、船上でイソプレンを分析できる装置を新たに作製し、試料の採取および測定を全てを海洋地球観測船みらいの船上で航海中に行った。その結果、西部北太平洋の海洋大気中に存在するイソプレン濃度は、海洋からの放出だけではほとんど説明不可能で、陸域からの長距離輸送の影響を強く受けていることが分かった。このことから、西部北太平洋におけるイソプレンとその大気化学を考えると陸域の影響を無視できないということが明らかになった。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 河 村 公 隆

副 査 教 授 吉 川 久 幸

副 査 教 授 梶 井 克 純 (東京都立大学大学院工学研究科)

副 査 助 教 授 中 塚 武

副 査 助 教 授 角 皆 潤 (北海道大学大学院理学研究科)

学 位 論 文 題 名

Variation and Chemical Composition of Semi-Volatile Organic Compounds in the Forestal Atmosphere

(森林大気における半揮発性有機化合物の化学組成とその変動)

本研究では、自然起源のエアロゾル前駆物質として量的に多く存在し、また、雲凝結核の前駆体と予想される生物起源の半揮発性有機化合物(SVOCs)に注目し、大気中のSVOCsを精度良く採取・定量するための方法論の開発と、演習林における実際の観測を通して生物起源の有機化合物のうち、どの成分がエアロゾル相に移っているのか、雲凝結核の成分となっている化合物は何かを明らかにすることを目的としている。

SVOCsは、大気中ではガスおよびエアロゾルとして存在しており、放出または生成してからの時間や、気象条件によって、その分配比は大きく変化する。本研究では、アニュラー・デニューダー・サンプリング・システム(ADSS)を用いた。ADSSは、マルチチャンネル・アニュラー・デニューダー(以下デニューダー管)と、石英フィルターで構成されており、ガス分子とエアロゾル粒子の拡散速度の違いから、ガス分子だけが選択的にデニューダー内壁に接触し、エアロゾルはそのままデニューダー管を通り抜ける構造となっている。デニューダー管の内壁には、対象化合物を選択的に捕集する試薬を塗布してあるため、デニューダー管の内壁には対象化合物のうちガス状のものだけが捕集され、デニューダー管を通り抜けたエアロゾル粒子を石英フィルターとバックアップデニューダーで捕集する。このADSSを用いることで、大気中のSVOCs濃度をガス状とエアロゾル状のものに分けて、しかも精度良く測定することが可能となった。本研究で開発したADSSは、夏期の森林で3～4時間おきの試料採取が可能であり、炭素数2～10程度のヒドロキシカルボニル、ジカルボニル、アルデヒドおよびカルボン酸類といったSVOCsの濃度およびガス/エアロゾル分配比の日変化の解明に使用できる。

ADSSを用いた観測を、北大の雨龍地方演習林において2001年8月13日～15日に行った。その結果、生物起源のVOCsとして最大の放出量を持つイソプレンが分解してできるSVOCsである、グリコールアルデヒドとヒドロキシアセトンを経由してエアロゾル相に検出した。ガス相の濃度は早朝から急激に増加し、午後2時頃極大となり夜にかけて速やかに減少するという日変化を示した。これは、前駆体であるイソプレンの植物からの放出量が日射に大きく依存するためと思われる。それに対してエアロゾル相での濃度はガス相に比較して、同様の日変化を見せたものの、その極大が現れる時間はガス相のそれから2～4時間遅れていた。これは、いったんガス相に生成したこれらのSVOCsが数時間遅れてエアロゾル相へ移行していることを強く示唆している。更に、植物が直接放出していると考えられるn-ノナナールやn-デカナール、および植物の表皮が酸化されて生成する、4-oxopentanalなどのSVOCsについても、同様の傾向が見られ、これらのSVOCsのエアロゾル相における濃度は、生物起源のエアロゾル成分として最も主要なものの一つと考えられているピノン酸に匹敵するものであることが解った。この結果から、上述のようなSVOCsも森林におけるエアロゾルの生成と成長に大きく寄与している実体が明らかとなった。

更に、今年2002年8月22日～29日に、雨龍地方演習林にて、ADSSだけでなく、上述の化合物の前駆体であるVOCs濃度やDifferential Mobility Analyzer (DMA)によるエアロゾルの粒径分布(約10 nm～約400 nm)の測定も行った。観測の結果、1日を通して快晴だった8月26日には上述の5つの化合物について前年と同じように、ガス相濃度の急激な増加と、それに数時間遅れてのエアロゾル相濃度の増加が認められた。エアロゾル相濃度が見られた時間帯に、数10 nm付近のエアロゾル個数濃度が急激な増加を見せていることが分かった。また、28日は曇りと雨で日射は弱かったもののガス相の濃度増加は晴天時と同様に見られ、極大濃度もほとんど変わらなかった。これに対して、エアロゾル相濃度は晴天時のようには増加せず、26日に見られたようなエアロゾル個数濃度の急激な増加も見られなかった。また、快晴で湿度も低かった26日においては全ての化合物について、エアロゾル濃度/ガス・エアロゾル合計濃度の比(P/G+P比)が、同様の変化を示した。これに対して、曇天で湿度が高かった28日においては、水に溶けやすいグリコールアルデヒド、ヒドロキシアセトン、4-oxopentanalのP/G+P比だけが湿度の増加とともに増加した。水に溶けにくいn-ノナナールやn-デカナールのP/G+P比には、そのような傾向はなく、1日を通して大きくは変化しなかった。

以上の結果から、晴天時においてはこれらのSVOCsが、ガスから粒子への変換によって増加したエアロゾルに付着してエアロゾル相へ移り、曇天-雨天などの日射やエアロゾルが少なく湿度が高い条件下では、水溶性の化合物が選択的にエアロゾル相へ移ることが推測された。このように、大気中に存在するSVOCsのエアロゾル生成への寄与は、気象条件やその化合物の性質によって大きく異なることが本研究によって明らかとなった。

審査員一同は、申請者の研究成果を高く評価し、大学院課程における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資格を有するものと判定した。