学位論文題名

Applications of stable isotope tracers to study
geochemical processes of atmospheric trace gases

(安定同位体を指標に用いた大気中微量気体成分の地球化学的研究)

学位論文内容の要旨

大気中微量気体成分は、地球温暖化、オゾン層破壊、光化学スモッグなどの様々な大気環境問題の原因物質であるため、それらの発生源、発生量、除去過程、除去量といった物質循環について研究を行うことは重要である。安定同位体比指標を用いれば起源や挙動の解析、フラックスの見積もりなどに濃度測定のみによる解析からは得られない有用な情報が得られる可能性がある。本研究では大気中微量気体成分の中でも特に大気中の様々な化学反応に影響を及ぼす一酸化炭素(CO)とオゾン層破壊物質である塩化メチル(CH₃Cl)について、安定同位体比分析法を開発しこれらの物質の大気中収支について新しい知見を得た。COでは土壌による大気CO除去過程の炭素、酸素の同位体分別効果を求め、酸素の同位体マスバランスモデルを使って、除去過程全体の除去量に占める土壌吸収量の寄与率について考察を行った。またCH₃Clでは主要発生源と大気の炭素同位体比を確定し、同位体マスバランスモデルを使って未知発生源の存在した場合の炭素同位体比について考察した。本研究によりppbv~pptvレベルの大気中微量気体成分についても大気中収支の解明に安定同位体指標が有用であることが証明できた。

COについて

成果

- ・ 大気濃度レベルでの炭素、酸素安定同位体比分析方法を開発した。
- ・ 土壌による大気中CO吸収の際の炭素、酸素同位体分別効果を算出した。
- ・ 同位体マスバランスモデルから地球規模の大気COの除去量に占める土壌吸収の寄与率を18±11%と見積もった。
- ・ 自動車排ガス由来のCOの炭素、酸素同位体比を決定した。

背景

大気中COはOHラジカルとの反応を介して他の微量気体成分の存在量を制御する重要な気体であるが、その収支には不明な点が多い。COは主にOHラジカ

ルとの反応によって消滅するが、土壌による吸収も相当量寄与していると考えられている。しかし地球全体の土壌による吸収量を直接見積もるのは難しく、従来の濃度による除去量推定には大きなばらつきがある。

目的

安定同位体比指標を用いれば起源や挙動の解析、フラックスの見積もりなどに濃度測定のみによる解析からは得られない有用な情報が得られる可能性がある。しかし従来法では分析に大量の試料と長大な時間が必要だった。そのため大気 CO について同位体組成を報告した例は少ない。そこで連続フロー型質量分析法を応用することによって、少量の試料で短時間に CO の濃度と同位体比の同時定量法の開発を試みた。さらに安定同位体比指標を用いて土壌吸収の際の同位体分別効果を求め、同位体マスバランスから地球全体の土壌吸収量を算出する。また、CO の主な発生源と考えられる自動車排ガスの炭素、酸素同位体比を決定する。

内容

大気濃度レベルでの CO の炭素、酸素安定同位体比分析法を開発した。リファレンスガスには CO₂ を用い、イオン化によって生成する CO₂ 由来の CO フラグメントを使って、試料中 CO の同位体比を決定した。今回確立した新しい CO 同位体比分析法は、従来の Dual Inlet 型質量分析法に比べ、1/1000 の試料と 1/5 の時間で分析可能となった。この方法により 300pmol の CO (CO 濃度 100ppb の清浄大気 : 60mLSTP に相当) で、炭素±0.2%、酸素±0.4%程度の測定精度で分析が可能になった。

そこで従来法では検出不可能だった土壌吸収の際の同位体比変化を定量した。同位体分別効果を見積もるためにチャンバー法を用い、設置から 10 分おきにチャンバー内のガスを採取して濃度と同位体比を計測した。その結果、土壌吸収の際の同位体分別効果は土壌の種類や季節を問わずほぼ一定で、およそ炭素 -6±3%、酸素 -18±9% であった。OH ラジカルとの反応の分別効果と比較すると、特に酸素の同位体分別が大きく異なる。酸素の同位体マスバランスモデルを使って、除去過程全体の除去量に占める土壌吸収量の寄与率を算出した結果、土壌による除去量は除去過程全体の 18±11% 程度に相当すると見積もることができた。

また主要な発生源である自動車排ガス中の CO の炭素、酸素同位体比を見積もるために、4 種類のガソリン車、2 種類のディーゼル車の排ガスを分析し、平均的な同位体組成を決定した。幹線道路における大気中 CO の同位体組成はガソリン車の排ガス中 CO の同位体組成とよく一致した。また CO の炭素、酸素同位体比は排ガス浄化のために使用されている触媒によって高くなることが分かった。

CH₃Cl について

成果

- ・ 炭素数 2 から 5 までの飽和炭化水素と CH_3Cl について大気濃度レベルでの炭素安定同位体比分析法を開発した。
- ・ CH_3Cl の主要発生源である海洋、バイオマス燃焼、熱帯植物起源の CH_3Cl の炭素同位体比を決定した。
- ・ 同位体マスバランスモデルを使って CH_3Cl の大気中収支を考察した結果、未知発生源の同位体比を $-39.1 \sim -62.5 \text{‰}_{\text{VPDB}}$ と見積もった。

背景

CH_3Cl は対流圏において反応性が低く、一部は成層圏まで運ばれてオゾン層破壊に寄与する。人為起源物質であるフロンとは異なり、 CH_3Cl の大部分は天然の発生源から放出されるため、大気中収支については不明な点が多く、未知の発生源が存在する可能性も考えられている。近年、発生源として熱帯地域の陸上生態系が注目されているが、そのフラックスの見積もりには大きなばらつきがある。

目的

大気中メタンや一酸化炭素の安定同位体比指標は発生源の推定、変動メカニズムの解析、大気中収支の算出などに有用なツールとなっている。しかし、大気中でメタンの 1/1000 以下の存在量である塩化メチルでは同位体比の高精度分析は難しく、これまで同位体を使った議論はほとんどない。そこで①炭素同位体比の高精度分析法を開発し、②大気中、および各発生源の炭素安定同位体比を決定し、③同位体マスバランスを用いて未知発生源の存在を考慮した大気中収支について決定した。

内容

従来の CH_3Cl 炭素同位体比分析では、 CH_3Cl と不飽和炭化水素との分離が難しく、不飽和炭化水素の多い海洋、バイオマス燃焼試料の同位体比分析が困難だった。そこでシュッツ試薬により選択的に不飽和炭化水素のみを除去し、分析精度を高めた。この分析法により導入量 300pmol (大気：12LSTP)において±0.5‰以下の高精度の分析が可能となった。

大気中 CH_3Cl の炭素同位体比を決定するために、人為的な汚染の少ない海洋大気を、東経 145 度付近で緯度別に採取し分析した。一方、各種発生源から放出される CH_3Cl の炭素同位体比を決定するために、想定される各種主要発生源について以下のような実験を行った。①海洋由来の CH_3Cl として東京湾、北西太平洋において海水試料を採取し溶存 CH_3Cl を抽出し測定した、②バイオマス燃焼由来の CH_3Cl として、松、稲、とうもろこしについて燃焼排気ガス試料を採取し分析した、③熱帯植物由来の CH_3Cl として、熱帯地域に広く分布する植物を容器内に密封し、容器内気相を一定時間後に採取し分析した。これらの分析により主要な発生源と大気中における CH_3Cl の炭素同位体比を決定することができた。

同位体マスバランスモデルを使って塩化メチルの大気中収支を考察した結果、

未知発生源の存在は同位体的にも矛盾なく想定され、その同位体比は-39.1～
-62.5 ± 13.2 ‰_{VPDB} であることが分かった。

学位論文審査の要旨

主 査 助 教 授 角 皆 潤
副 査 教 授 岡 田 尚 武
副 査 教 授 鈴 木 徳 行
副 査 教 授 蒲 生 俊 敬 (東京大学海洋研究所)
副 査 教 授 河 村 公 隆 (低温科学研究所)

学位論文題名

Applications of stable isotope tracers to study geochemical processes of atmospheric trace gases

(安定同位体を指標に用いた大気中微量気体成分の地球化学的研究)

大気中微量気体成分は、地球温暖化、オゾン層破壊、光化学スモッグなどの様々な大気環境問題の原因物質であるため、それらの発生源、発生量、除去過程、除去量といった物質循環について研究を行うことは重要である。安定同位体比指標を用いれば起源や挙動の解析、フラックスの見積もりなどに濃度測定のみによる解析からは得られない有用な情報が得られる可能性がある。本研究では大気中微量気体成分の中でも特に大気中の様々な化学反応に影響を及ぼす一酸化炭素 (CO) とオゾン層破壊物質である塩化メチル (CH_3Cl) について、安定同位体比分析法を開発し、これらの物質の大気中における挙動の解析、大気中収支について新しい知見を得た。

大気中 CO は OH ラジカルとの反応を介して他の微量気体成分の存在量を制御する重要な気体であるが、その収支には不明な点が多い。CO は主に OH ラジカルとの反応によって消滅するが、土壌による吸収も相当量寄与していると考えられている。しかし土壌による全球の CO 吸収量を直接見積もるのは難しい。本研究では大気中 CO の安定同位体比分析法を開発し、発生源、大気、除去過程の同位体比変化を明らかにし、同位体マスバランスを用いて大気中 CO の土壌による除去量を見積もった。

分析には連続フロー型質量分析法を利用し、少量の試料で短時間に CO の濃度と炭素、酸素同位体比の同時定量法を開発した。リファレンスガスには CO_2 を用い、イオン化によって生成する CO_2 由来の CO フラグメントを使って、試料中 CO の同位体比を決定した。今回確立した方法は、従来法に比べ、1/1000 の試料量と 1/5 の時間で分析可能となった。この方法により 300pmol の CO (CO 濃度 100ppb の清浄大気 : 60mLSTP に相当) で、炭素 $\pm 0.2\%$ 、酸素 $\pm 0.4\%$ 程度の測定精度で分析が可能になった。そして従来法では定量不可能だった土壌吸

取の際の同位体分別を定量した。同位体分別を定量するためにチャンバー法を用い、設置から 10 分おきにチャンバー内のガスを採取して濃度と同位体比を計測した。その結果、土壌吸収の際の同位体分別効果は土壌の種類や季節を問わずほぼ一定で、およそ炭素- $6\pm 3\%$ 、酸素- $18\pm 9\%$ であった。求めた酸素の同位体分別効果は OH ラジカルとの反応の酸素同位体分別効果とは大きく異なり、酸素の同位体マスバランスモデルから除去過程全体の除去量に占める土壌吸収量の寄与率を算出した結果、土壌による除去量は除去過程全体の $18\pm 11\%$ 程度に相当すると見積もった。

大気中の CH_3Cl は対流圏において反応性が低く、一部は成層圏まで運ばれてオゾン層破壊に寄与する。人為起源物質であるフロンとは異なり、 CH_3Cl の大部分は天然の発生源から放出されるため、大気中収支については不明な点が多く、未知発生源が存在すると考えられている。本研究では大気中 CH_3Cl の炭素安定同位体比分析法を開発し、発生源、大気、除去過程の同位体比変化を明らかにし、同位体マスバランスを用いて未知発生源の同位体比を定量することを目的とした。

大気中メタンや CO の安定同位体比指標は発生源の推定、大気中収支の算出などに有用なツールとなっている。しかし、大気中でメタンの $1/1000$ 以下の存在量である CH_3Cl では同位体比の高精度分析は難しく、これまで同位体を使った議論はほとんどない。従来の CH_3Cl 炭素同位体比分析では、 CH_3Cl と不飽和炭化水素との分離が難しく、不飽和炭化水素の多い海洋、バイオマス燃焼試料の同位体比分析が困難だった。そこでシュッツ試薬により選択的に不飽和炭化水素のみを除去し、分析精度を高めた。この分析法により導入量 300pmol (大気: 12LSTP) において $\pm 0.5\%$ 以下の高精度の分析が可能となった。大気中 CH_3Cl の炭素同位体比を決定するために、人為的な汚染の少ない海洋大気を、東経 145 度付近で緯度別に採取し分析した。一方、各種発生源から放出される CH_3Cl の炭素同位体比を決定するために、①海洋由来の CH_3Cl として東京湾、北西太平洋において海水試料を採取し溶存 CH_3Cl を抽出し測定した、②バイオマス燃焼由来の CH_3Cl として、松、稲、とうもろこしについて燃焼排気ガス試料を採取し分析した、③熱帯植物由来の CH_3Cl として、熱帯地域に広く分布する植物を容器内に密封し、容器内気相を一定時間後に採取し分析した。同位体マスバランスモデルを使って CH_3Cl の大気中収支を考察した結果、未知発生源の存在は同位体的にも矛盾なく想定され、その同位体比は $-39.1\sim -62.5 \pm 13.2\%$ ‰_{VPDB} であることが分かった。

本研究により $\text{ppbv}\sim\text{pptv}$ レベルの大気中微量気体成分についても大気中収支の解明に安定同位体指標が有用であることが証明できた。

これを要するに、著者は同位体指標が様々な大気中微量気体成分の挙動解析に応用できることを示し、大気中における物質循環解明に貢献したものである。よって著者は、北海道大学博士 (理学) の学位を授与される資格があるものと認める。