

令和元年6月11日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02931

研究課題名(和文) 植生由来テルペン類から生成する有機態窒素エアロゾルの起源と生成メカニズムの解明

研究課題名(英文) Origin and formation mechanisms of organic nitrogen aerosols derived from biogenic terpenes

研究代表者

宮崎 雄三 (Miyazaki, Yuzo)

北海道大学・低温科学研究所・助教

研究者番号：60376655

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：大気エアロゾル生成量の評価において不確定性の大きい、森林植生に由来する有機態窒素に焦点を当て、元素・分子レベルの組成分析から実大気有機態窒素エアロゾルに含まれる窒素の起源と、生成に至る主要な反応経路を明らかにすることを目的とした。人為起源の硫酸塩によって制御される粒子の含水量が、反応性窒素と植生由来有機炭素の液相反応を促進し、特に夜間における有機態窒素エアロゾルの主要な生成プロセスとなることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は、植生から大気に放出される揮発性有機化合物と人為起源物質および大気微粒子の含水量の相互作用によるエアロゾル生成量を精度良く評価する上での重要な知見である。将来的な気温上昇等に伴って、森林植生が放出する揮発性有機化合物の種類や量および大気水蒸気量も長期的に変動していくことが予測される中、気候影響評価で重要な大気エアロゾルについて、人為起源・植生起源の相互作用による生成量を予測する上で重要な成果である。

研究成果の概要(英文)：We aimed to elucidate the origin and formation processes of atmospheric water-soluble organic nitrogen (WSO_N) aerosols in forest environment. We found that aerosol liquid water content, primarily driven by anthropogenic sulfate, promotes aqueous reactions of reactive nitrogen and biogenic organic carbon to be the dominant formation processes of WSO_N, particularly during nighttime.

研究分野：大気化学

キーワード：有機態窒素 大気エアロゾル 植生由来揮発性有機化合物 含水量

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 大気微小エアロゾル(粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の浮遊微粒子)は太陽光を散乱・吸収し、雲凝結核として雲量や降水過程に影響を与えるなど、気候変動や大気質変動に重要な役割を果たす。この微小エアロゾルには有機物が最大 80~90%もの割合で含まれ、中でも大気反応により生成する二次有機エアロゾル(SOA)成分は、その高い水溶性からエアロゾルの雲凝結核能に重要な寄与があると考えられている。森林域などで放出される植生由来の揮発性有機化合物(BVOCs)は、SOA生成の主要な前駆物質であり、その生成フラックスは炭素質質量比で有機エアロゾル全体のその半分以上を占めると見積られている。

(2) BVOCs から生成する SOA については、近年、反応性窒素の主要成分である窒素酸化物(NO_x)など人為起源物質が BVOCs の大気反応に関与し、窒素を含む有機エアロゾルの生成が促進されることが指摘された(Rollins et al., Science, 2012)。このことは、エアロゾル生成量が高い精度で評価する際に、大気中での BVOCs と人為起源物質(反応性窒素など)との反応による有機態窒素エアロゾルの生成メカニズム及び生成量を正しく理解する必要があることを示唆している。

(3) SOA 生成の媒体としてエアロゾル含水量(Aerosol Liquid Water; ALW)の重要性が指摘されている。ALW は SOA 生成量以外にも、粒子の放射特性(光吸収、光散乱)や視程、領域的な気候変化に影響を与えられられる。また、森林植生は蒸発散を通して大気中への水蒸気の重要な供給源となる。

(4) しかし BVOCs の主要成分であるテルペン類(イソプレン、モノテルペン)から生成する SOA に対し、有機態窒素の存在量や化学形、ALW の役割及び生成過程については大部分が未解明である。特に東アジアでの越境汚染の増加に伴い、北半球で陸域の占有面積が大きい森林への反応性窒素の大気輸送量や降水量は増加しており、植生由来の有機態窒素エアロゾルの生成量を理解することは特に重要性が高い。

2. 研究の目的

本研究は、BVOCs(テルペン類)および反応性窒素の放出源である森林域で採取した微小エアロゾル($\text{PM}_{1.0}$)試料を用い、植生由来のテルペン類から生成する有機態窒素の存在量と水溶性特性、化学形および含まれる窒素の起源を明らかにする。より具体的には、

(1) 元素分析から、テルペン類に由来する大気エアロゾル中の有機態窒素量および雲凝結核能などの理解の上で重要な有機態窒素の水溶性画分を定量する。

(2) 植生由来のトレーサー化合物の分析から含窒素有機物を分子レベル(有機硝酸)で測定することで、植生環境下での大気有機態窒素エアロゾルに含まれる窒素の起源と生成に至る主要な反応経路を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 植生に由来するエアロゾルの代表的な放出源である森林域として、北海道大学苫小牧研究林(通年)および東京農工大学 FM 多摩丘陵(夏季)の2サイトにおいて大気微小エアロゾル試料の採取を用い、分析・測定を行った。

(2) エアロゾル試料の一部を純水抽出した後に、溶存全窒素計を用いて水溶性全窒素(Water-Soluble Total Nitrogen: WSTN)濃度を測定した。また、イオンクロマトグラフ(IC)を用いて無機態窒素($\text{IN} = \text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$)を測定し、TN と IN の差及び WSTN と IN の差から各々、全有機態窒素($\text{ON} = \text{TN} - \text{IN}$)及び水溶性有機態窒素($\text{WSON} = \text{WSTN} - \text{IN}$)濃度の値を出した。

(3) フィルターに採取されたエアロゾル試料をメタノール中に抽出し、窒素流通下で濃縮後、分析溶媒に溶解して分析試料とし、ネガティブモードの電子スプレーイオン化液体クロマトグラフ質量分析(ESI-LC/MS)法により分子マーカーを測定した。この測定により cis-ピネン酸、3-メチル-1,2,3-ブタントリカルボン酸(3-MBTCA)、ESIにより m/z 357 に検出される β -ピネン由来ダイマー(β -ピネンダイマー)、 m/z 215 に検出されるイソプレン由来有機硫酸エステル(イソプレン OS)、 m/z 260 に検出されるイソプレン由来ニトロオキシ有機硫酸エステル(イソプレン NOS)を同定・定量した。

(4) 熱力学平衡モデル(ISORROPIA II; Fountoukis and Nenes 2007)を用い、観測された気温、相対湿度、粒子相無機イオン濃度を入力パラメータとしてエアロゾル試料ごとに粒子中の含水量(ALW)を計算した。

4. 研究成果

(1) 実大気エアロゾルの試料を用い、LC/MS による含硫窒素(OSN)化合物および有機態窒素に関連した含硫有機化合物(OS)の分析法を確立した。チャンバー実験で得られたサンプルの質量スペクトルとの比較から、実大気エアロゾルサンプル中にピン酸、3-メチル-1,2,3-ブタントリカルボン酸(3-MBTCA)および4種類のOSを同定することに成功した。ピン酸および3-MBTCAについては、GC/MSを用いた従来法の測定結果と比較し、測定の確かさについて確認した。試験的に測定したイソプレンエポキシジオール(IEPOX)由来OSの季節変動がGC/MSで測定したイソプレン二次有機エアロゾル(SOA)マーカーの季節変動と対応していることを明らかにした。

(2) 北海道大学苫小牧研究林において通年で採取した粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のエアロゾル試料(試料数:33)を使用し、(1)で確立した分析手法を用いることで組成の分析を行うことでイソプレン由来含窒素有機物、含硫有機化合物(NOS)も同定・定量した。分析の結果、イソプレンエポキシジオール(IEPOX)由来ニトロオキシ含硫有機化合物(OS)等の季節変化や、イソプレン由来二次有機エアロゾル(SOA)のトレーサーとして従来用いられているメチルテトラロールとの時系列変動の対応が明らかになった。具体的には、2-メチルテトラロール濃度は夏に最大値を示したのに対し、イソプレンNOSの季節変化は2-メチルテトラロールとよく一致しており、窒素酸化物等の大気汚染物質の存在下でのイソプレンからの二次生成が主要な生成メカニズムである可能性が示唆された。

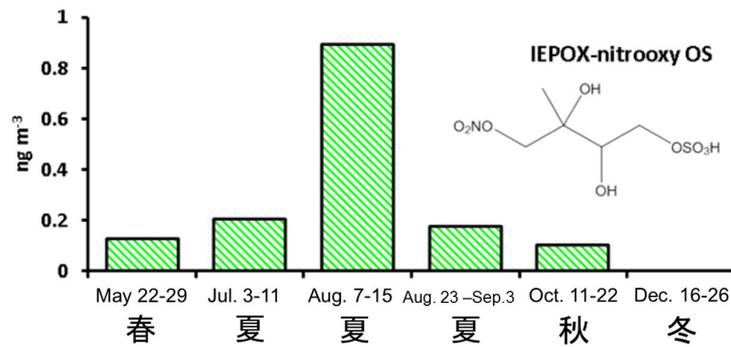


図1. 苫小牧研究林で取得した大気試料をLC/MSにより分析して得られた植生由来含窒素SOAマーカーの季節変化。

(3) 夏季の東京都多摩丘陵において3~12時間の間隔で採取された大気エアロゾル試料の有機物の組成分析とともに、ISORROPIA-IIを用いて粒子の含水量を推定した。エアロゾル含水量とエアロゾルの各組成との対応を調べた結果、まず、粒子含水量は硫酸塩濃度と有意な正の相関を示すことが明らかになった(図2)。水溶性有機態窒素はこの含水量と有意な正の相関を示し(図2)、この相関は夜間に顕著な傾向が見られた。これらの事実から、微小粒子の含水量は人為起源の硫酸塩の量に制御され、アンモニウム塩と植生由来有機炭素の液相反応が有機態窒素の主要な生成プロセスであることが示唆された。

さらに(2)と同様にLC/MSによる植生由来の含窒素有機化合物の分析も行った。分子レベルで同定したイソプレン由来ニトロオキシ有機硫酸エステル(イソプレンNOS)が全有機態窒素の時系列変化と有意な相関を示し(図3)、上記の生成プロセスを裏付ける証拠が得られた。

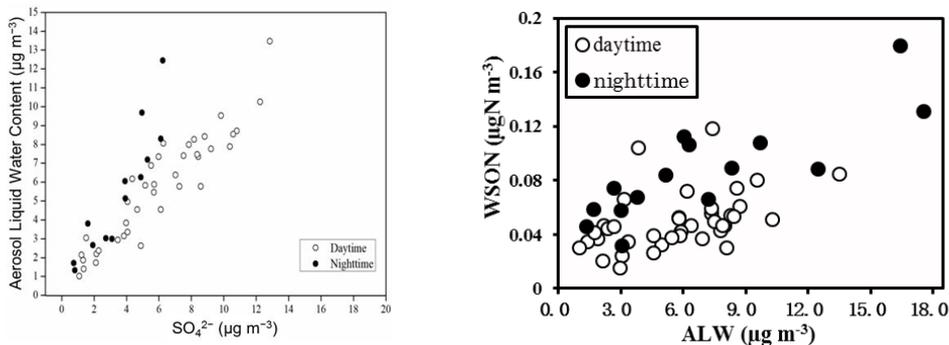


図2. 夏季の東京都多摩丘陵における昼間(白丸)と夜間(黒丸)の(左図)エアロゾル含水量(ALW)と硫酸塩濃度の相関図、および(右図)水溶性有機態窒素(WSON)濃度とALWの相関図。

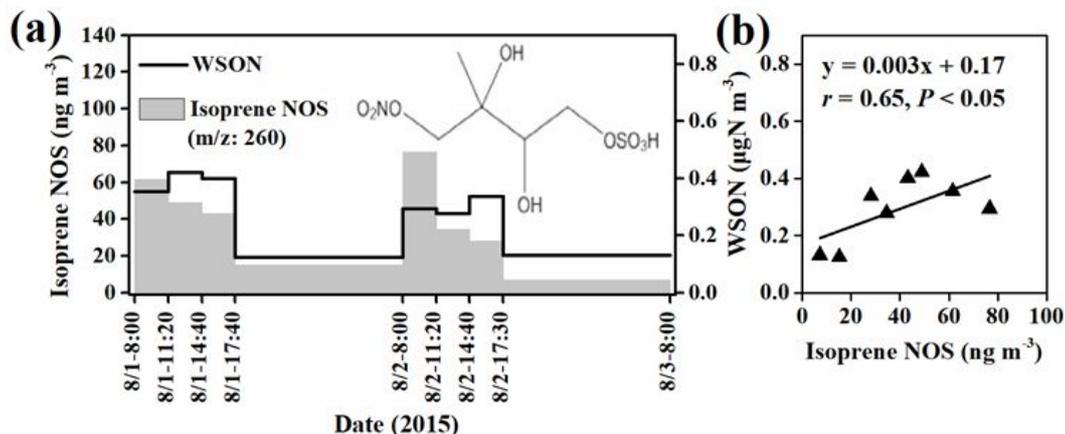


図 3. 水溶性有機態窒素(WSON)の濃度とイソプレン由来ニトロオキシ有機硫酸エステル(イソプレン NOS)濃度の(a)時系列および(b)相関図。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計6件)

宮崎 雄三, 冷温帯林の森林植生に由来する大気エアロゾルと雲粒生成への影響, 低温科学「陸面と大気の相互作用」, 77, 17-25, 2019. (査読無し)

Miyazaki, Y., D. Gowda, E. Tachibana, Y. Takahashi, and T. Hiura, Identification of secondary fatty alcohols in atmospheric aerosols in temperate forests, Biogeosciences. Discuss., <https://doi.org/10.5194/bg-2019-23>, 2019. (査読有り)

Miyazaki, Y., Y. Yamashita, K. Kawana, E. Tachibana, S. Kagami, M. Mochida, K. Suzuki, and J. Nishioka, Chemical transfer of dissolved organic matter from surface seawater to sea spray water-soluble organic aerosol in the marine atmosphere, Scientific Reports, 8, 14861, doi:10.1038/s41598-018-32864-7, 2018. (査読有り)

Deng, Y., S. Kagami, S. Ogawa, K. Kawana, T. Nakayama, R. Kubodera, K. Adachi, T. Hussein, Y. Miyazaki, and M. Mochida, Hygroscopicity of organic aerosols and their contributions to CCN concentrations over a mid-latitude forest in Japan, J. Geophys. Res. Atmos., 123, 17, 9703-9723, doi:10.1002/2017JD027292, 2018. (査読有り)

Müller, A., Y. Miyazaki, S. G. Aggarwal, Y. Kitamori, S. K. R. Boreddy, and K. Kawamura, Effects of chemical composition and mixing state on the size-resolved hygroscopicity and cloud condensation nuclei activity of submicron aerosols at a suburban site in northern Japan in summer, J. Geophys. Res. Atmos., 122, doi:10.1002/2017JD027286, 2017. (査読有り)

Müller, A., Y. Miyazaki, E. Tachibana, K. Kawamura, and T. Hiura, Evidence of a reduction in cloud condensation nuclei activity of water-soluble aerosols caused by biogenic emissions in a cool-temperate forest, Scientific Reports, 7, 8452, doi:10.1038/s41598-017-08112-9, 2017. (査読有り)

[学会発表](計7件)

宮崎雄三, 大気に浮かぶ微粒子の有機物から探る大気 - 生物圏の相互作用, 日本地球惑星科学連合(JpGU) 2018 年大会 スペシャルレクチャー・地球惑星科学振興西田賞受賞記念講演, 2018 年 5 月 24 日, 幕張メッセ(千葉市)

宮崎雄三, 植生に由来するエアロゾルと雲生成への影響, 第 5 回エアロゾルシンポジウム, 2018 年 2 月 23 日, 酪農学園大学(江別市)

Kei Sato, Formation of highly oxygenated molecules and dimers during alpha-pinene

ozonolysis, 3rd International Workshop on Heterogeneous Kinetics Related to Atmospheric Aerosols, 2017年10月10日, Shanghai, China.

Yuzo Miyazaki, Field measurements of terrestrial and marine biogenic organic aerosols, 3rd International Workshop on Heterogeneous Kinetics Related to Atmospheric Aerosols, 2017年10月10日, Shanghai, China.

Yuzo Miyazaki, Astrid Müller, Eri Tachibana, Kimitaka Kawamura, and Tsutomu Hiura: Evidence of a reduction in cloud condensation nuclei activity of water-soluble aerosols caused by biogenic emissions in a cool-temperate forest, 5th iLEAPs Science Conference, 2017年9月14日, Oxford, UK.

宮崎雄三, 生物起源の大気有機エアロゾルに関する観測的研究, 日本気象学会 2016年度秋季大会 正野賞受賞記念講演, 2016年10月27日, 名古屋大学(名古屋市)

Y. Miyazaki, S. Conurn, K. Ono, D. T. Ho, R. B. Pierce, K. Kawamura, and R. Volkamer: Contribution of dissolved organic carbon to submicron water-soluble organic aerosols in the marine boundary layer over the eastern equatorial Pacific, Goldschmidt Conference, , 2016年6月26日, パシフィコ横浜(横浜市)

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 佐藤 圭

ローマ字氏名: SATOU, Kei

所属研究機関名: 国立研究開発法人国立環境研究所

部局名: 地域環境研究センター

職名: 室長

研究者番号(8桁): 10282815

研究分担者氏名: 持田 陸宏

ローマ字氏名: MOCHIDA, Michihiro

所属研究機関名: 名古屋大学

部局名: 宇宙地球環境研究所

職名: 教授

研究者番号(8桁): 10333642

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。