

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23710015

研究課題名(和文) 新規大気微量成分分析法を用いた植物より放出される揮発性有機化合物の計測

研究課題名(英文) Measurements of the biogenic volatile organic compounds by the new analysis method for the atmospheric trace species

研究代表者

中嶋 吉弘 (Nakashima, Yoshihiro)

東京農工大学・(連合)農学研究科(研究院)・助教

研究者番号：20419873

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：光化学オキシダント濃度の上昇傾向には、従来の測定法では観測されていない未知の揮発性有機化合物(VOCs)の光化学反応が関与している可能性が考えられている。本研究ではVOCsの発生源として植物に着目し、新規大気微量成分分析法であるOH反応性を用いて、未知のVOCsの放出源としての可能性を検討した。

その結果イソプレンを多く放出する植物では未知のVOCsの存在を確認することができなかった。一方でテルペン類を多く放出する植物ではOH反応性による測定はできなかったが、ガスクロマトグラフ分析法による予備的な測定から多種類のテルペン類が検出されており、未知のVOCsが存在する可能性が考えられた。

研究成果の概要(英文)：It has been thought that the trend of the increment of the photochemical oxidant is probably related to the existence of the unknown volatile organic compounds (VOCs). In the present studies, I focused the plants as the emission source of the unknown VOCs, and measured the biogenic VOCs by the total OH reactivity: the new analysis method for the atmospheric trace species.

As a results, I cannot confirmed the existence of unknown VOCs for the plants emits mainly isoprene. For the plants emits mainly monoterpenes, unfortunately I cannot try the OH reactivity measurements. But many kinds of monoterpenes are observed by the preliminary GC-FID measurements. This results implies the probability of the existence of the unknown species.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：揮発性有機化合物 植物 微量成分分析 環境影響

1. 研究開始当初の背景

近年光化学オキシダント濃度の増加傾向が危惧されている。光化学オキシダント濃度増加の原因としてさまざまな要因が指摘されているが、特に大気中に存在する未知の揮発性有機化合物(VOCs)が光化学オキシダント増加に深く関与している可能性が指摘されている。大気中には数百から数千種類のVOCsが存在すると考えられており、全てのVOCsを網羅的に観測するのは不可能に近い。申請者はVOCsの新たな測定方法としてOH反応性測定を利用し、さまざまな地理・気象条件化での大気観測を行ってきた。その結果、従来の分析方法では同定または検出されていない化学物質が存在し、これらの物質が光化学オキシダント生成に深く関与している事実を突き止めた。

申請者は未知のVOCsの放出源として大気中のVOCs放出量が圧倒的に多い植物に着目し、植物が放出するVOCsのOH反応性測定を米国の研究グループと共同で行ってきた。その結果、米国内に自生する植物が未知の化学物質を放出していることを初めて実証した。一方でこの実験は米国内に自生している樹木をターゲットとしており、日本国内に自生している植物を対象とした同様の実験が光化学オキシダント濃度増加を解明する上で重要と考えられる。

2. 研究の目的

上記の研究背景およびこれまでの研究成果をもとに、本研究では主に日本国内に自生する樹木に焦点を当て、理想的な環境条件化で単一植物が放出するVOCsをガスクロマトグラフ分析法(以下GC分析法)や陽子移動反応型質量分析法(以下PTR-MS)などの従来の分析法およびOH反応性による測定を行い、未知のVOCsの放出源としての植物の可能性を検討する。

3. 研究の方法

本研究では日本国内に生息する樹木を対象に、単一樹種より放出されるVOCsを本研究室が開発したOH反応性測定装置およびGC分析法、PTR-MSによる同時測定を行う。また本研究では植物由来VOCsを採取するために植物エンクロージャーを製作し、より自然な条件で植物から放出されるVOCsを採取する。具体的には植物以外の化学物質の混入を防ぐために温室内にゼロガスを供給した上で植物全体もしくは枝をテフロンバックで覆い、内部にゼロガスを供給してバック内に含まれるVOCsを採取する。本研究により従来の測定法では同定または検出されなかった未知の化学物質の存在および放出された全VOCsに占める未知の化学物質の割合を評価する。

4. 研究成果

本研究を推進するにあたり、始めに植物が自然な条件で実験を行なうための植物育成用温室の製作、植物以外の化学物質の混入を防ぐための植物用エンクロージャーの製作を行なった。太陽光源としてタングステンランプ(のちにHIDランプに変更。その理由は後述されている)を採用した。一連のBVOCs測定のための装置製作により、より自然に近い条件下で植物から放出されるVOCsの測定が可能となった。

次にテスト実験として、北米大陸に自生する植物(カナダトウヒ)を対象としてOH反応性測定およびガスクロマトグラフ分析、陽子移動反応型質量分析法によるBVOCsの総合測定を行った。その結果、観測されたOH反応性について最大で約50%程度については従来の分析方法では説明できない未知の物質による寄与であることがわかった。今回の測定では主に植物の極端に高温(~50℃)な条件に対するBVOCsの放出量および未知物質の依存性についての測定となった。その理由としては光源にタングステンランプを使用しており、光量より温度に対して周辺環境を大きく変化させたためである。

そこで光源を熱発生がより低く、太陽のスペクトル分布に近いHIDランプに変更した上で、植物周辺の光量・温度に対するBVOCsの放出量および未知物質の依存性についての測定を行なった。その結果、HIDランプを用いた実験では光量・温度変化に関わらず、テスト植物では1種類のBVOC(イソプレン)が放出量の90%以上を占めることがわかり、残りの特に大気化学反応に重要と考えられるBVOCs(モノテルペン・セスキテルペン(以降MTs・SQTs)など)の精密測定に支障をきたすことがわかった。また今回測定対象とした植物に関しては、当初予定していた未知物質の放出は優位に確認されなかった。

最後に国内に自生する植物について、GC分析法による予備的な測定を行った。その結果、スギ・アカマツ・クロマツについては多種多様なモノテルペン類が高濃度で検出された。一方でヒノキ・イチヨウについてはモノテルペン類を含めたVOCs濃度は、分析器の検出限界以下であった。スギ・アカマツ・クロマツを対象としたOH反応性測定を行う予定であったが、今回諸般の事情によりOH反応性測定にまでは至らなかった。しかしこれら3種の植物については、多種多様なモノテルペン類が観測されたことと、米国森林における観測結果を考慮すると未知の化学物質の放出源としての可能性が十分期待される。今後はこれら3種の植物を対象としてOH反応性測定を継続する予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 7 件)

1. Y. Nakashima, C. Jones, W. Yamanobe, Y. Kajii
“Near-Surface Vertical Profiles of Urban Roadside NO_x and Fine Particles”
Aerosol and Air Quality Research, in press
(査読有)

2. C. E. Jones, S. Kato, Y. Nakashima, Y. Kajii
“A novel fast gas chromatography method for higher time resolution measurements of speciated monoterpenes in air”
Atmospheric Measurement and Techniques, 7, 1–17, (2014) (査読有)
doi:10.5194/amt-7-1-2014

3. G. M. Wolfe, Y. Nakashima, Y. Kajii et al., (総員 24 名, 21 番目)
“Missing peroxy radical sources within a summertime ponderosa pine forest”
Atmospheric Chemistry and Physics, 14, 4715–4732, (2014) (査読有)
doi:10.5194/acp-14-4715-2014

4. Y. Nakashima, S. Kato, Y. Kajii et al., (総員 10 名, 1 番目)
“Total OH reactivity measurements in ambient air in a southern Rocky mountain ponderosa pine forest during BEACHON-SRM08 summer campaign”
Atmospheric Environment, 85, (2014), 1-8 (査読有)

5. 加藤俊吾, 中嶋吉弘, 梶井克純
“反応性比較法に基づくガスクロマトグラフィーやプロトン移動反応質量分析による大気中 OH ラジカル反応性の測定”
分析化学, 62, 369-378(2013) (査読有)

6. K. Miyazaki, Y. Nakashima, C. Schoemaeker, C. Fittschen, Y. Kajii
“A laser-flash photolysis and laser-induced fluorescence detection technique for measuring total HO₂ reactivity in ambient air”
Review of Scientific Instruments, 84, 076106-1 – 076106-3 (2013) (査読有)

7. S. Kim, Y. Nakashima, Y. Kajii et al., (総員 23 名, 14 番目)
“Evaluation of HO_x sources and cycling using measurement-constrained model calculations in a 2-methyl-3-butene-2-ol (MBO) and monoterpene (MT) dominated ecosystem”
Atmospheric Chemistry and Physics, 13, 2031-2044, (2013) (査読有)

〔学会発表〕(計 4 件)

1. Y. Nakashima, C. Jones, S. Yamazaki, S. Kato, C. Minejima, A. Yoshino, S. Hatakeyama, K.

Matsuda, Y. Kajii
“Total OH reactivity measurements within a suburban Tokyo forest in late summer 2012 during the AQUAS-TAMA campaign”
American Geophysical Union Fall Meeting 2013, 2013/12/10, San Francisco, US

2. Y. Nakashima, K. Arima, S. Hatakeyama, Y. Kajii
“Development of an instrument for the measurements of NO₃ and N₂O₅ by Broad Band Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (BBCEAS)”
Asia Oceania Geoscience Society Annual Meeting, 2013/6/25, Brisbane, Australia

3. Y. Nakashima, K. Arima, Y. Takahashi, Y. Kajii
“Development of an instrument for the measurement of reaction coefficients of alkenes with O₃ and NO₃ by Broad band-cavity enhanced absorption spectroscopy”
28th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2012/6/7, Fukuoka, Japan

4. Y. Nakashima, A. Ida, Y. Kajii, J. Greenberg, T. Karl, S. Kim, A. Turnipseed, A. Guenther, J. DiGangi, S. Henry, F. Keutsch, R. Schnitzhofer, L. Kaser, A. Hansel
“Total OH reactivity measurements at Manitou Experimental Forest in summer season during BEACHON-ROCS field campaign”
American Geophysical Union Fall Meeting 2011, 2011/12/9, San Francisco, US

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

中嶋 吉弘 (Yoshihiro Nakashima)

東京農工大学大学院農学研究院

研究者番号：20419873

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者