

令和元年6月17日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K20048

研究課題名(和文)森林大気のアゾン反応性計測に基づく植物由来揮発性有機化合物の動態解析への挑戦

研究課題名(英文)Challenge to analysis of biogenic volatile organic compounds based on measurement of ozone reactivity in forest air

研究代表者

松本 淳(Matsumoto, Jun)

早稲田大学・人間科学学術院・教授

研究者番号：70402394

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文): これまでに構築したオゾン反応性(R03)測定装置を改良したうえで、森林にて実大気試料のR03の測定と解析に挑戦し、生物起源揮発性有機化合物BVOCsの挙動把握を試みた。同時測定した個別成分濃度とR03値を検証した結果、セスキテルペン類など個別未測定成分のR03への寄与(missing R03)を夏季日中に有意に捕捉した。また、R03値の気温と光量への依存性から周辺樹種の分布状況やBVOCs放出特性を検証できる事例を示した。以上のように、実際の森林大気試料のR03測定とBVOCs挙動把握の試みに初めて成功し、森林放出BVOCs把握におけるR03測定や解析手順の有効性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

PM2.5や対流圏オゾンO3などの大気汚染問題において、人為発生源の効果的な対策には、自然発生源の把握が前提となる。揮発性有機化合物VOCsに関しては、樹木から放出される生物起源VOCs(BVOCs)が注目されるが、多様なVOCsの濃度と反応特性を個別成分分析により網羅するのは困難である。代表者はBVOCsがO3と反応しやすい点に注目し、オゾン反応性R03としてBVOCsを包括測定する装置を構築してきた。本研究にてR03計による森林大気観測とBVOCs挙動把握の試みに成功したことは、大気化学において学術的に有意義であるうえ、効果的な対策につながる第一歩として社会的にも期待される。

研究成果の概要(英文): In this study, the original analyzer for measuring ozone reactivity, R03, was improved and applied to field observations and analyses of R03 of ambient air in a forest were conducted. It was found experimentally that the contribution of individually unmeasured VOCs like sesquiterpenes to R03 was significant, especially in the summer daytime. It was also indicated that dependence analyses of R03 on ambient temperature and light intensity could be useful for discussion on the situation of surrounding forests like tree species and BVOCs emission. Consequently, BVOCs analyses by R03 measurements in ambient forest air were carried out successfully for the first time in the world. R03 analyzer is a promising tool for studying BVOCs' behavior in the forest.

研究分野：大気環境化学

キーワード：大気化学反応 揮発性有機化合物 森林大気 反応性 温度依存 オゾン 光化学オキシダント 包括計測

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 気候変動や大気汚染に代表される大気環境問題では、人間活動に伴う原因物質の効果的な放出抑制が重要な課題である。同時に、自然起源物質の正しい動態解明や影響評価も、人為発生源対策の大前提として重要視される。微小な浮遊粒子状物質 PM_{2.5} の一部となる二次有機エアロゾル SOA や光化学オキシダント O_x の生成前駆体として重要な揮発性有機化合物 VOCs (図 1) のうち、植物から大気に放出されるイソプレンやテルペン類といった生物起源揮発性有機化合物 BVOCs が注目されている。PM_{2.5} や O_x など大気汚染は健康影響だけでなく気候変動の点からも重要である。

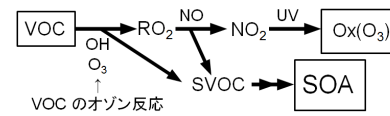


図 1 VOC 酸化と O_x, SOA。

(2) SOA や O_x の生成に寄与する VOCs、特に人間活動に伴う人為起源 VOCs 対策のためには、森林から大気に放出される植物起源 BVOCs の挙動把握が前提となる。特に BVOCs とオゾン O₃ の反応は SOA 生成の点で研究の余地が大きい。イソプレン、モノテルペン類、モノテルペンアルコール類、セスキテルペン類、など多種多様な BVOCs の個別成分分析での網羅的把握は困難で、総量を数え落としなく測る包括測定法が有効である。しかし炭化水素全量 THC のような濃度の総和では、成分ごとに異なる反応特性を反映しない。濃度と反応特性を同時に考慮するには、反応相手 X に対する VOCs 混合試料全体の反応性 $R_x = \sum k_i [\text{VOC}_i]$ の測定が望ましい。C=C 二重結合を持つ BVOCs はオゾンと反応しやすく、その挙動把握にはオゾン反応性 R_{O_3} の測定が有望視される。また、オゾン反応性は多量に共存するアルカン類に対する感度が低く、BVOCs のようなオレフィン類の挙動を反映すると期待される。最近の BVOCs 個別成分観測に基づくモデル計算研究によれば、北欧の森林大気では日中の OH や夜間の NO₃ と並んで終日存在する O₃ が X として BVOCs 反応を支配しうると予想された。しかし BVOCs 把握に有望なオゾン反応性を実測した研究例は、これまでなかった。

(3) 代表者はこれまでに、C=C 二重結合を持つ BVOCs はオゾンと反応しやすい点に鑑み、オゾン反応性 R_{O_3} の実測による BVOCs 把握を企図して、 R_{O_3} 計の構築と実験室での植物放出 BVOCs 測定試験に世界で初めて成功してきた。さらに最近、オゾン反応の速いセスキテルペン類など未測定 BVOCs の標準試料を 10 分値にて測定できたうえ、オゾン反応性の反応温度依存性 $R_{O_3}(T)$ の測定に基づき反応速度定数の温度依存性 $k(T)$ を決定した。以上を踏まえ、次は R_{O_3} 計を活用して森林 BVOCs 挙動把握に挑戦したい、との構想に至った。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、独自の R_{O_3} 計をさらに発展させ、実際の森林大気観測を通じた BVOCs 挙動把握を目指した。そのために、(A) 観測に向けた R_{O_3} 計のさらなる改良、(B) 狭山丘陵での森林大気集中観測、(C) R_{O_3} 観測結果に基づく BVOCs 支配要因の検討、の各課題に挑戦した。課題 (A) では、 R_{O_3} 計を構成する反応容器等の改良により R_{O_3} 検出下限 $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (10 分値) を目指した (申請時点の検出下限は $6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)。 (B) では、季節を変えて R_{O_3} 集中観測を繰り返し実施し、事例を蓄積した。同時に気温 T 、光合成光量子束密度 $PPFD$ 、VOCs 個別濃度なども観測し、議論や検証に用いた。 (C) では、森林大気 BVOCs 挙動の支配要因を定量的に検討し、その定式化を目指した。

(2) 代表者は、BVOCs の O₃ 反応が速い点に着目し、BVOCs をオゾン反応性として包括測定しよう、という斬新なアイデアにたどり着いた。BVOCs をオゾン反応性として把握すると、反応 $\text{BVOC} + \text{O}_3$ による SOA や HO_x ラジカルの生成を新たな視点から検証可能となると期待された。本提案は、個別測定が難しい成分 (未測定成分) も含めてオゾンと反応する成分全てをオゾン反応性 R_{O_3} として漏れなく網羅的に検出し、植物由来 BVOCs 挙動把握の新手段を提供するものである。特に、個別測定の困難なセスキテルペン類など高オゾン反応活性 BVOCs の挙動を 10 分値にて議論することを目指した。所有する R_{O_3} 計は、科学雑誌に成果が掲載された唯一の実測装置であり、 R_{O_3} 測定で世界をリードしている。こうした優位性を活かし、早急に森林大気観測実用化に挑戦することが肝要である。

(3) ここまでの成果は植物放出 BVOCs をオゾン反応性の実測に基づいて調べた世界初の例であり、大気化学の国際的プログラム (IGAC) に関わる欧米の研究者からも注目されている。今回、海外の協力者とも連携して、BVOCs 挙動把握の世界規模での展開も視野に入れる。

3. 研究の方法

(1) 本研究では、独自の R_{O_3} 計 (図 2) を活用した森林大気集中観測を実施し、SOA や O_x の前駆体として重要な BVOCs の挙動解明を試みた。【測定原理と研究開始時点の状況：】複数の VOCs を含む混合試料とオゾンとの反応速度 $R_{O_3} = \sum k_i [\text{VOC}_i]$ を「オゾン反応性」と定義する。 R_{O_3} 計では、試料に一定量のオゾンを混合し反応容器 (反応時間 τ_R) を通過させ、反応 $\text{VOCs} + \text{O}_3$ に伴う O₃ 減少率から VOCs 試料の R_{O_3} を求める。VOCs 試料と清浄空気 (ゼロガス ZG) を切替え、反応後の O₃ 濃度の比 $Y = [\text{O}_3(\tau_R, \text{VOCs})] / [\text{O}_3(\tau_R, \text{ZG})]$ を高速応答オゾ

ン計 CLD-O₃ にて測り、オゾン反応性を $R_{O_3} = (\ln Y) / (-\tau_R)$ として算出する。研究開始時点の検出下限は $6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ($S/N = 3$, 積算時間 10 分) である。なお反応容器温度の制御によりオゾン反応性の反応温度依存性 $R_{O_3}(T)$ を把握できる。

(2) 【期間中の計画】下記項目を通して、森林大気における BVOCs の挙動 (気温や光への依存性、日変化、季節や樹種による違い等) を把握する方法論の確立を目指した。

R_{O_3} 計の改良: 実際の森林大気での BVOCs の R_{O_3} 値は、以前に測定試験に成功した植物放出試料より低いと予想された。本研究では、実大気観測に向けて R_{O_3} 計をさらに改良し、検出下限 $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

(10 分値) を目指した。改良点として、オゾン計 CLD-O₃ の性能向上と反応容器の最適化を通した Y 定量範囲と反応時間の改善によって検出下限の低減を図った。

森林大気集中観測: 実際の森林大気試料の R_{O_3} 測定に初めて挑戦し、装置の実用性を検証しつつ、BVOCs 挙動に関するデータを蓄積した。観測は、代表者が実験室を構える早稲田大学所沢キャンパスにて実施した。当地は狭山丘陵の森林に囲まれ、森林大気 BVOCs 測定にふさわしいと考えられた。植物の BVOCs 放出は高温で日射の強い夏季に活発となることから、最初の観測を 1 年目の夏に実施し、作業に慣れつつ問題点を洗い出して装置や手順の改善を図った。BVOCs 挙動の季節間の相違を知るために、季節を変えた観測も実施した。1 秒値として連続的に得る生データを積算して 10 分値とし、 R_{O_3} の日変化データを得た。 R_{O_3} の内訳を知るために、分担者がキャニスター捕集/GC 法による VOCs 個別成分 (VOC_i) の測定を行なった。関連要素 (VOC_i , O_3 , NO , NO_2 , 気温 T , 光合成光量子束密度 $PPFD$ 等) も測った。

BVOCs 支配要因の検討: 観測結果を用いて森林大気 R_{O_3} (BVOCs) の解析を試みた。たとえば、個別測定 VOCs の R_{O_3} 総和と実測 R_{O_3} の比較による未測定成分 (missing R_{O_3}) の考察や、気温・光量・風向風速等との相関解析に基づく R_{O_3} 支配要因の検討を実施した。

その他の関連課題: 独自 R_{O_3} 計の多様な場面への活用を目指して、(A) オゾン反応速度の温度依存性が未報告の VOC 成分についての反応実験、(B) キャニスター容器への試料捕集と R_{O_3} 計を組合せたパッチ分析法の試み、(C) ガソリン蒸発ガス試料を R_{O_3} として捕捉する試み、を遂行した。パッチ法は時間分解能が犠牲となるが、遠隔地観測を実現する手段として有望で、今回その可能性を探った。(D) 海外展開に向けた海外研究者との連携、として来訪者受け入れと共同実験、代表者の海外訪問と連携に向けた議論、を実施した。

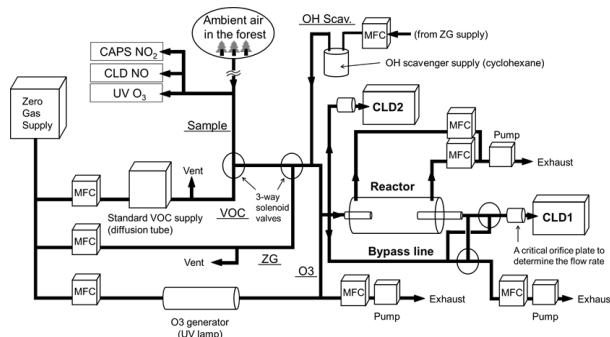


図 2 R_{O_3} 計の配管系 (概略)

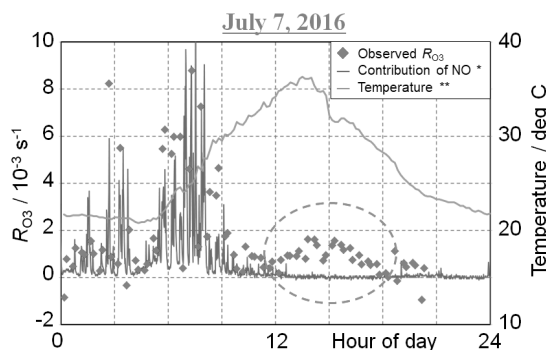


図 3 R_{O_3} 実測値の例 (2016/7/7)

4. 研究成果

(1) R_{O_3} 測定装置の改良: R_{O_3} 計では、 O_3 濃度変動や水蒸気影響の補正のため、CLD-O₃ を 2 台用いて反応管前後での O_3 濃度を測る。本研究では、光電子増倍管の冷却等による O_3 計の性能向上、反応容器の形状・容積・流量等の試行錯誤、導入試料の切替 (外気 ゼロガス) や配管の切替 (反応容器通過 不通過) といった測定サイクルの最適化、を通して R_{O_3} 計の感度・精度・応答速度・時間分解能等の向上を図った。改良の結果、2 年目観測時 (2018 年) の検出下限は $2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (10 分値) を得た。NO 標準添加実験を実施して共存 NO 寄与の補正係数を決定した。

(2) 森林大気集中観測: 外気 R_{O_3} 観測は、2016 年 7 月 6, 7 日, 2017 年 4 月 30 日, 5 月 3 日, 7 月 19, 20, 21 日, 8 月 9 日, 2018 年 4 月 19, 29 日, 30 日, 5 月 15, 16, 17 日, 6 月 25, 26, 29 日, 7 月 1, 7, 10, 11, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 22, 23, 31 日, 8 月 1, 2, 3, 5, 12, 19, 26 日, に実施した (本研究前の先行観測を含む)。外気は配管を通して室内の R_{O_3} 計に導入した。なお、個別 VOC_i や $PPFD$ の測定は、準備完了次第実施した。観測にて得た R_{O_3} 値の時系列データの代表例を図 3 に示す。NO が低く気温が特に高かった夏季日中に、気温変化を反映する有意な R_{O_3} 変動が見られた (図の破線)。夏曇天時や春には有意な R_{O_3} は見られなかった。NO 変動が大きいと R_{O_3} 観測による BVOCs 捕捉が困難だが (図 3) NO 影響の小さい時間帯を中心に、実大気試料の R_{O_3} 測定に初めて成功した。

(3) BVOCs 支配要因の検討：

観測にて得た R_{O_3} 値と気温 T の相関を調べたところ、気温上昇に伴う R_{O_3} 増加が見られた(図4)。植物由来 BVOCs については、樹種や成分によっては放出量 E が気温 T に支配され、 $E(T) = E(T_0) \exp\{\beta(T-T_0)\}$ と定式化できる(G93 モデル)。今回の β 係数の範囲(0.05 - 0.15 K^{-1})は、先行研究(たとえばスギは $\beta = 0.09 - 0.17 K^{-1}$)と比較して妥当であった。今回の R_{O_3} 観測結果は、主に周辺樹種の BVOCs 放出量の温度依存を反映したと推測された。

その後、2018 年に測定を始めた光量 (PPFD) も含めて検証したところ、 R_{O_3} は南よりの風で気温のみに、北よりの風で気温と光量の両者に依存した(図5)。この傾向は、観測地点の北と南で分布する樹種とその BVOCs 放出特性が異なるため、と考えれば妥当である。(たとえばリモネン放出樹種から大気への放出量は主に温度に依存するが、イソプレン放出樹種の場合は主に光量に依存する。)

次に、 R_{O_3} 計の測定値 $R_{O_3}(\text{obs})$ を、個別 VOC_i 測定から算出するオゾン反応性 $R_{O_3}(\text{sum})$ と比較したところ(図6)、両者の日変化は定性的には類似した傾向を示した。 $R_{O_3}(\text{sum})$ の成分ごとの内訳を考慮すると、 R_{O_3} の日変化は主にイソプレンや α -ピネンなどの BVOCs の変動に起因することがわかった。定量的には $R_{O_3}(\text{obs}) \gg R_{O_3}(\text{sum})$ の関係を確認した。個別測定は成分の網羅が不十分である一方で、 R_{O_3} 計はセスキテルペン類など未測定成分を有意に捕捉できることを実大気観測によって示した。

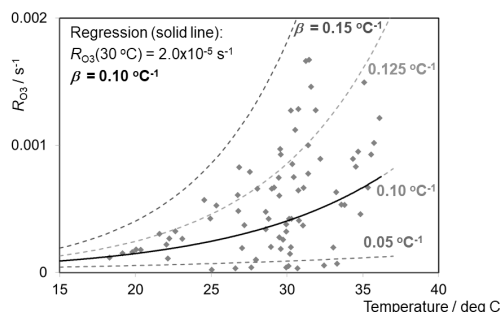


図4 R_{O_3} と気温の相関の例。

(4) その他の関連課題：

反応実験： R_{O_3} 計の反応容器温度の制御により $R_{O_3}(T)$ を測る方法を、未報告の VOC 成分についてのオゾン反応速度の温度依存性 $k(T) = A \exp(-B/T)$ を調べる反応実験に活用することを試みた。まず先行研究例の存在するリモネン、 α -ピネン、 β -ピネンの $k(T)$ を本装置で測定したところ、先行例とよく一致し、手法の妥当性を確認した。そのうえで、セスキテルペン類として重

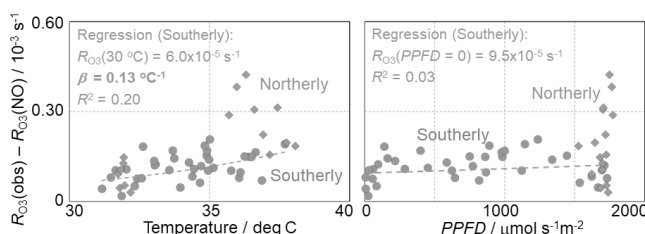


図5 R_{O_3} の気温と光量に対する依存性 (2018/7/23 と 8/5 ; 南風, 北風)。

要だが $k(T)$ が未報告の β -カリオフィレンについて実験したところ(温度範囲 275 - 326 K)、 $A = 2.2 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $B = -479 \text{ K}$, を初めて得た。

バッチ分析の試み：キャニスターに導入したイソプレン標準試料を R_{O_3} 計にて定量したところ、 R_{O_3} 計の応答とイソプレン濃度の間で強い正の相関が見られた($R^2 = 0.997$)。キャニスター捕集と R_{O_3} 計を組み合わせた VOC 測定の可能性を実験的に示した。

ガソリン蒸発ガス測定試験：ガソリン揮発蒸気に含まれるオレフィン類を R_{O_3} 計により包括的に定量することに成功した。さらに、揮発蒸気を活性炭フィルターに通しつづけ、オレフィンのフィルター透過率(破過率)の変化を調べる試みに成功した。光化学オキシダント問題で注目される蒸発ガス中オレフィンの破過試験における R_{O_3} 計の有用性を示した。

海外研究者との連携： R_{O_3} 計に興味を持つ海外研究者の来訪・見学・共同実験を受け入れた(2件)。そのうち1件は、当方と先方間で相互に訪問し、今後の連携を議論した。

(5) 研究成果のまとめ：本研究の結果、実際の森林大気試料のオゾン反応性 R_{O_3} の観測を世界で初めて実現した。さらに、 R_{O_3} 実測値を用いた解析も初めて試みた。個別成分 VOC_i を考慮したところ、個別に測定しないセスキテルペン類など未測定成分の R_{O_3} への寄与の重要性を実験的に初めて確認した。 R_{O_3} の温度や光量に対する依存性を調べたところ、 R_{O_3} 実測値は、樹種の BVOCs 放

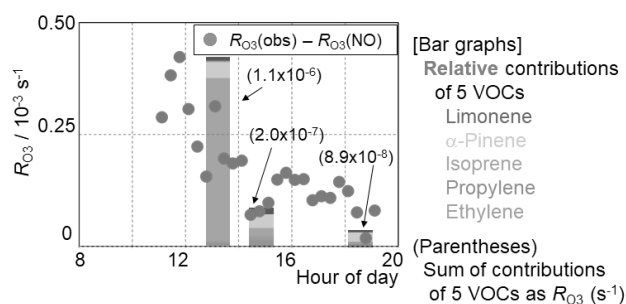


図6 R_{O_3} と個別 VOC_i の内訳 (2018/7/23 の例)。

出特性（主な放出成分や温度・光量依存性）と観測地点周辺の樹種の分布を反映したものと考えられた。本研究を遂行した結果、 R_{O_3} 計の実大気測定への実用化に成功し、BVOCs 挙動把握のための解析も試みた。セスキテルペン類を含めた BVOCs を R_{O_3} の視点で網羅的に捉える方法論は、 $PM_{2.5}$ や O_x など大気汚染問題における突破口の一つとなると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

松本淳, 夏季の埼玉県所沢市における都市郊外大気の有機硝酸全量観測, 大気環境学会誌, 査読有, 53, 1-12, 2018.

和田龍一, 加藤俊吾(3 番目/14 人), 松本淳(10 番目/14 人), NO_x 酸化物質(NO_z)計測手法の開発と山岳地域における実大気への応用, 分析化学, 査読有, 67, 333-340, 2018.

〔学会発表〕(計 8 件)

J.Matsumoto and S.Kato, Applications of total ozone reactivity analyzer to a trial observation in the ambient air and to a further experiment on kinetics of terpene-ozone reactions, the 2018 joint 14th iCACGP Quadrennial Symposium and 15th IGAC Science Conference, 2018.

S.Kato (1 番目/5 人), Long term measurements of CO, O, and VOCs at Moshiri, Hokkaido in northern Japan, the 2018 joint 14th iCACGP Quadrennial Symposium and 15th IGAC Science Conference, 2018.

松本淳, 都市郊外にて観測されたオゾン反応性の温度依存性, 日本地球惑星科学連合 2018 年大会, 2018.

松本淳, 所沢における実大気試料のオゾン反応性観測の試み, 第 23 回大気化学討論会, 2017.

洪征翌, 松本淳, 所沢における PANs と有機硝酸の連続観測, 第 23 回大気化学討論会, 2017.

松本淳, 洪征翌, 埼玉県所沢市における都市郊外大気の有機硝酸全量の連続観測, 第 58 回大気環境学会年会, 2017.

松本淳, 発生源排気 NO_2/NO_x 比の直接測定に基づく正確なポテンシャルオゾン評価の提案, 第 58 回大気環境学会年会, 2017.

J.Matsumoto and R.Sommariva, Response of total ozone reactivity analyzer to mixture of gaseous isoprene and NO, JpGU-AGU Joint Meeting 2017, 2017.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.f.waseda.jp/jmatsumoto/index-j.html>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 加藤 俊吾

ローマ字氏名: (KATO, shungo)

所属研究機関名: 首都大学東京

部局名: 都市環境科学研究科

職名: 准教授

研究者番号(8桁): 20381452

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: ソマリバ ロベルト

ローマ字氏名: (SOMMARIVA, roberto)

研究協力者氏名: プラプラン アーノード

ローマ字氏名: (PRAPLAN, arnaud)

研究協力者氏名: 洪 征翌

ローマ字氏名: (HONG, zhengyi)

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。