

研 究 主 論 文 抄 録

論文題目

大気中の植物起源揮発性有機化合物ならびにその二次生成物に関する研究

熊本大学大学院自然科学研究科 理学専攻 化学講座

( 主任指導 戸田 敬 教授 )

論文提出者 廣田 和敏

主論文要旨

植物起源揮発性有機化合物 (biogenic volatile organic compounds: BVOCs) は、森林や草原などの植物から発生し、反応性が比較的高いため、大気中でさまざまな影響を与えている。この中でも、isoprene や monoterpenes は、BVOCs の大部分を占め、人為的な揮発性有機化合物 (AVOCs) と比べても日本国内における VOC 発生量の大きな割合を占める。中でも、炭素 5 個からなり hemiterpene とも呼ばれる isoprene や、isoprene 2 個分の分子サイズである monoterpenes は揮発性が高く、森林大気中の VOCs の代表的な成分である。ただし、これらの成分の森林大気における詳細な動態は明らかにされておらず、本研究では BVOCs、特に isoprene に着目してその濃度の推移を調べることにした。また、isoprene とオキシダント濃度の関係や isoprene から二次生成すると考えられるホルムアルデヒド (HCHO) について解析を行った。

isoprene は分子内に 2 個の二重結合を持つオレフィン類である。この二重結合部位にオキシダントが付加し、オゾンリシスによって解列する。その際の化学発光を利用した新しい分析システムの構築を行った。なお、本装置は当初揮発性の硫黄化合物や呼気中 isoprene を分析するために開発されたものを森林大気で活用できるような装置とした。また、isoprene を濃縮し、かつ選択的に検出器に導入するため硫黄分析装置のしくみを踏襲した (single column trapping/separation – chemiluminescence detection: SCTS-CL)。SCTS-CL は 10 分毎に連続して isoprene を分析することが可能で、検出限界 (LOD) は 0.13 ppbv と高性能な GC-MS よりも簡便で高感度な分析を可能にした。まず、本装置を用い、植物を設置したチャンバー内の isoprene の濃度推移を調べてみた。すると、チャンバー内の isoprene 濃度は植物に光を照射したときに上昇し、特に強い光量の際には短時間で数十 ppbv まで到達した。このことから、isoprene は光合成の際に副次的に生成し、植物に保持されずそのまま放出されるものと考えられる。いずれにせよ、光合成が行われる際に発生していることが判明した。

次のステップとして、森林内の観測ステーションに SCTS-CL を設置し、春夏秋冬それぞれの季節に約 1 週間かけ連続的に isoprene のモニタリングを行った。森林内の isoprene は、夜間はほとんど見られないが、日の出とともに上昇した。このことから光合成の際に放

出されることがわかる。ただし、その後午前中に一旦減少する傾向もしばしばみられた。おそらく、オキシダント濃度の上昇にともない isoprene の分解が促進されたためと考えられる。isoprene 濃度は一旦下がってもその後また上昇する。これは日射強度の増大にともない isoprene 発生量がさらに大きくなったためと考えられる。一方, monoterpene である  $\alpha$ -pinene は日中に濃度が減少し夜間に比較的高濃度と, isoprene とは逆の傾向を示した。これは  $\alpha$ -pinene は植物の中で生成されるが, この生成過程は必ずしも光合成と同期していない事, 揮発性が極端に高くないので植物にいったん保持され, 少しずつ温度に応じて発生することなどが原因と考えられる。

また, 森林内のオゾン濃度を同時にモニタリングしたところ, 郊外の測定値よりオゾン濃度の高いことが判明した。日中の濃度上昇も大きく, また夜間の減少も少なかった。すなわち, 森林内の方が, 郊外よりもオゾンリッチな大気環境になっている。この傾向を年間通してしてみると, 森林内が高いのは春から夏にかけてであり, 秋から冬にかけては逆に郊外の方がオゾン濃度が高くなっていた。森林におけるイソプレンの発生量をシミュレーションし, オゾンの「森林/郊外の比」を調べると, イソペン発生の高いときのみ森林/郊外  $> 1$  となることがわかった。このように森林内でもイソペンがオゾンの増幅に寄与していることが分かった。なお, 日本国内全土におけるイソプレンの効果を計算してみると, AVOC の代表例であるトルエンよりもオゾンの増幅に寄与していることが見積もれた。

先にも述べたが, イソペンにはオキシダントによりオゾノリシスを受け分解するが, 末端二重結合からは HCHO が生成する。このほかグリオキザールやメチルグリオキザールなどのジカルボニル類もイソペンが主な起源と言われている。そこで, 次のステップとして森林内における HCHO の生成について解析を行った。HCHO 自身も森林内で測定を行ったが, これには当研究室で開発した micro gas analysis system ( $\mu$ GAS) を HCHO が分析できるようにアレンジした。まず, 反応系として Hantzche 反応を用い, 生成したルチジン化合物を蛍光で検出した。本  $\mu$ GAS により sub-ppbv レベルの HCHO を連続的に分析できるようになった。HCHO も森林内では昼間に濃度上昇し夜間は低濃度で推移することが判明した。HCHO の前駆体ならびに反応剤となるオゾンや OH ラジカル濃度をもとに, HCHO の各種生成反応における生成速度を見積もってみた。同じ反応についても, 生成速度は前駆体濃度の推移, オキシダント濃度の推移によって日内で大きく変動する。本研究では, HCHO の各生成プロセスの時間変動をはじめて明らかにした。その結果, isoprene と OH ラジカルによる反応が, HCHO 生成全反応の約 2/3 を占めることが判明した。また, HCHO は昼間に生成し, 夜間はほとんど生成しないことも示された。HCHO 自身, 光分解やオキシダントとの反応により絶えず消失反応を起こしているが, イソペン, OH ラジカルともに太陽光の下生成する物質であり, これらが高濃度になると消失反応よりも生成反応が上回り, 森林内において HCHO 濃度が上昇することが解析できた。

以上のように, 新しく開発した分析装置を活用し, 森林大気の代表的な化学物質について追跡を行い, 詳細な結果を得ることができた。特に isoprene について日内変動や季節変動を示すことができたとともに, オゾン増幅が森林で起きていることもデータをもとに初め

て示すことができた。また、二次生成化合物の代表として発癌性物質でもある HCHO が森林大気で生成していることを示し、特に isoprene と OH ラジカルとの反応によってその 2/3 が占められていることを明らかにした。