

2007年度日本地球化学会奨励賞受賞記念論文

対流圏における光化学オゾンと
その支配要因に関する地球化学的研究

谷本 浩志*

(2009年1月24日受付, 2009年3月10日受理)

**Photochemistry and transport of ozone in the troposphere:
Instrumentation, field measurements, and model analysis**

Hiroshi TANIMOTO*

* Asian Environment Research Group and Center for Global Environmental Research,
National Institute for Environmental Studies
16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506, Japan

Ozone in the troposphere plays an important role in the Earth's atmosphere. Tropospheric ozone has increased during the past century, controlling oxidizing capacity of the atmosphere, having detrimental effects on human health, and acting as one of greenhouse gases. The factors controlling distributions and variations of tropospheric ozone are rather complicated due to a number of chemical reactions and substantial lifetime in air, thus limiting comprehensive understanding of its evolution on the global scale. In addition to nitrogen oxides, volatile organic compounds greatly contribute to chemistry and budget of tropospheric ozone. In this paper, two topics are highlighted with respect to interaction of natural sources with tropospheric ozone: analysis of the impacts of boreal forest fires in Siberia, and challenges toward field measurements of volatile organic compounds in air and seawater.

Key words: ozone, forest fire, Siberia, volatile organic compounds, sea water, mass spectrometry

1. はじめに～地球化学における大気化学～

本論文は日本地球化学会奨励賞の受賞論文として執筆したものである。受賞対象となった研究は、著者が2001年3月に東京大学大学院理学系研究科化学専攻で学位を取得し、同年4月に国立環境研究所に入所した前後から、奨励賞が授与された2007年頃までに行ってきた「対流圏における光化学オゾンとその支配要因に関する研究」である。「地球」システム中のサブシステムには、大気圏・生物圏・水圏・地圏等があり、「地球化学」はそれらを「化学」としての側面から研

究する学問分野である。著者の専門とする「大気化学」はさらにその中の一分野に位置づけることができる。大気化学では、大気中に微量に存在する化学種の物質循環や大気中における光化学反応を取り扱う。また、物質としてガスやエアロソル（微粒子）などが研究の対象である。「地球大気」の化学としての特徴の一つに物質の酸化が挙げられる。著者は大学院時代から現在まで、大気化学の中でも対流圏大気化学の分野で研究を行ってきた。大学院時代には装置開発と野外観測を経験し、近年は大気中の化学反応と輸送過程を組み込んだ化学輸送モデルという計算機シミュレーションを用いた解析を行うなど、様々な手法で研究を行ってきた。そのため研究成果が多岐にわたり、中には地球化学というよりはむしろ純粋な環境科学という

* 国立環境研究所アジア自然共生研究グループ・地球環境研究センター

ものも多い。従って、全てを網羅してレビューすることは論文としての一貫性を欠くため、本論文では最近の研究成果の中から、自然起源の発生源から大気中に放出される物質とその光化学に焦点をあて「シベリアにおける森林火災が対流圏オゾンの変動に及ぼす影響」と「有機化合物の多成分リアルタイム計測手法の開発と応用」の2つについて解説したい。

2. シベリアにおける森林火災が対流圏オゾンの変動に及ぼす影響

地球大気の化学的環境は基本的に酸化性であるため、人間活動から放出されようと生物活動から放出されようと、大気中に放出された物質は酸化され、様々な化学反応を経て最終的には分解される。その過程で化学的に副反応物として生成するもののひとつが対流圏オゾンである。対流圏オゾンは、高濃度で存在すると人体や生態系にとって有害な働きをすることはよく知られている。一方、成層圏オゾンが生物に有害な紫外線が地表面に届くのを防ぐ役割を果たしていることもよく知られている。このように、同じオゾンでも成層圏と対流圏で役割が対照的であることから、成層圏オゾンは“Good Ozone”，対流圏オゾンは“Bad Ozone”と呼ばれてきた (Fig. 1)。

オゾン自体は赤外線を吸収する性質を有することから、近年では温室効果ガスとして存在がクローズアップされている。対流圏オゾンは二酸化炭素、メタンに次いで三番目に大きい放射強制力を持つと推定されている。そのような“Bad Ozone”である対流圏オゾンが人間社会の工業化とともに地球規模で増加しているのではないかと懸念がもたれている。Fig. 2は20世紀におけるヨーロッパの山岳地帯で得られた観測データをまとめたものであるが、過去100年間のうちにオゾン濃度が約10 ppbv (parts per billion by volume; 体積混合比の略で、ppbvは十億分の一) から約45 ppbvまで増加している様子が見てとれる (Marenco *et al.*, 1994)。オゾンは二酸化炭素などの長寿命気体と異なり反応性に富むため、大気中寿命も数日から数週間程度と比較的短く、地域差が大きい。また、過去の(特に100年前の)観測データはその信頼性に疑問が残る。しかしながら、4倍とは言わないまでも大きく増加していることは確からしいと考えられている。従って、対流圏オゾンの挙動とそれを支配する要因を理解することは、過去から現在まで対流圏オゾンが急激に増加してきた理由を明らかにする上で

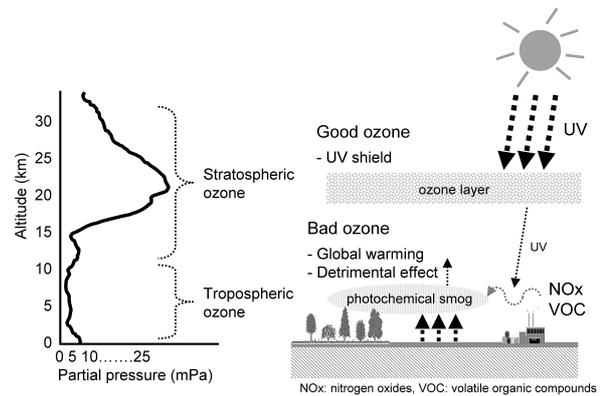


Fig. 1 (Left) Vertical profile of O_3 in the Earth's atmosphere. (Right) Diagram of “good ozone versus bad ozone”, showing different roles of stratospheric and tropospheric O_3 .

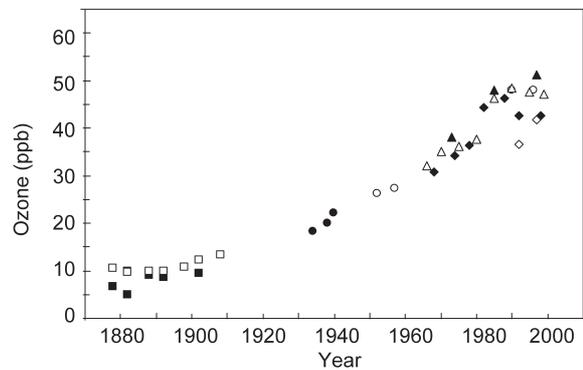


Fig. 2 Long-term trend of boundary-layer O_3 in the northern hemisphere during the 20th century. After Marenco *et al.* (1994).

重要である。

オゾンの増加はリージョナルな視点だけではなく、グローバルな視点からも重要性を増している。例えば、日本の発生源の影響を受けにくいと考えられる大都市以外の地域でもオゾン濃度の上昇が観測されている。1990年代の沖縄においてオゾンゾンデのデータに年率約1 ppbvの増加が検出された (Lee *et al.*, 1998) ほか、札幌、つくば、鹿児島、那覇、八方尾根での観測でも同様に濃度上昇が起こっている (Naja and Akimoto, 2004; Tanimoto, 2009)。このような離島ないし比較的清浄な地域でオゾン濃度が上昇傾向にあるということは、日本以外からの寄与が増加傾向にあることを示唆している。増加率が年率0.5~1.0 ppbvと報告されている北米やヨーロッパ (例えば、Lelieveld *et al.*, 2004; Jaffe *et al.*, 2003) と比較して

同程度以上であることは、アジアにおけるオゾン前駆物質の排出が急増していることと矛盾しない (Akimoto, 2003)。日本は急速な社会経済活動の発展を遂げている北東アジア諸国の風下に位置するため、当該地域からの越境汚染の影響を直接的に受け得る。

このように、北半球における観測データは人間活動が原因とみられる対流圏オゾンの濃度増加を示唆しており、この増加傾向は発展途上国の人口増加に伴う社会経済活動の拡大によって今後も続くと考えられるため、将来における濃度変化の推移が半球規模で注視されている。観測される大気中オゾン濃度の増加率はせいぜい年数パーセントであり、わずかな変化を検出し、早期に対策を講じるためには高精度の観測ネットワークが不可欠である。しかし、例えば二酸化炭素などの安定な長寿命気体成分と比較して、オゾンについては精度の高い標準物質 (標準器) とそれを用いたトップダウン的な世界的トレーサビリティシステムが存在しない状況にあった。ここでは詳細は述べないが、私は高精度・高精度なオゾン標準に関する取り組みとして、①信頼できる標準の追求、②国際的コンパビリティ (=比較可能性) の確保、③国内トレーサビリティ (=廻り可能性) の確立を行ってきた。このような仕事は地道で成果になりにくい、世界的規模でのオゾン研究の進行に重要な役割を果たしている。先に述べた地表オゾンの微小シグナルを解明するために基準器が満たすべき条件として、0~200 ppbv の濃度範囲において0.5 ppbv 以内の精度とともに、10年スケールでの安定性を目指している (Tanimoto *et al.*, 2006; 2007a)。

東京大学大学院の博士課程に在学中の1998年、私は指導教授の秋元肇先生と北海道利尻島でオゾンと燃焼起源の良い指標 (トレーサー) となる一酸化炭素の連続観測を開始した (Tanimoto *et al.*, 2002)。当時建設した利尻観測所の写真を Fig. 3に示す。右奥は環境省の酸性雨測定局であり、冬の雪深さを考慮してか高床式になっている。我々の観測所はオゾンと一酸化炭素だけでなく多くの測定器を持ち込んで集中観測キャンペーンを行うことができるように、酸性雨局の約2倍の面積を確保した。後に行った長期観測では、1ヶ月ないし2ヶ月に1度は東京から利尻に通って観測を行うなど、非常に思い出深い観測所である。屋根に突き出しているのは大気の採取口 (インレット) である。反応性の高い気体がサンプリング中に消失することを防ぐため、比較的短いラインを採用し高速のポン



Fig. 3 View of Rishiri Island Observatory.

プで大気を引き込んで観測装置に導入している。

利尻島における観測で1998年から2004年にかけて得られたオゾンと一酸化炭素の時系列データを Fig. 4に示す。オゾン・一酸化炭素の双方に季節変化が見てとれる。オゾンには春季極大・夏季極小となる季節変化が明瞭に見られた。また、一酸化炭素にも晩冬~初春に極大・夏季に極小となる季節変化が見られる。しかし、利尻における一酸化炭素の季節変化はオゾンほど明瞭ではなく、数箇所でもベストフィット曲線が歪んでいる。例えば、1998年の夏季から秋季にかけては、例年のように夏季から冬季になだらかに濃度が移行せず大きな濃度増加を示しているのが明確である。また、夏季は極小となる季節であるにもかかわらず、2002年には高濃度である日が多く存在する。さらに2003年の春季には、例年よりも遅れ、しかもシャープに極大となる変化が観測された。Tanimoto *et al.* (2000) では、後方流跡線解析という気象データをもとに空気の流れを遡る手法を用いた解析を行い、1998年夏季から秋季にかけて森林火災が多発した北東シベリアから利尻に空気が流れ込んできていたことを示し、利尻で観測された高濃度一酸化炭素の原因がシベリアの森林火災であったことを初めて報告した。続いて Yurganov *et al.* (2004) が、世界各地の FT-IR (フーリエ変換赤外吸収) 法による一酸化炭素の対流圏カラムデータや、米国海洋大気庁 (NOAA) による地上データ、そして利尻など個々の研究者によって観測されていたデータを取りまとめ、1998年のシベリア森林火災が及ぼした影響を北半球規模で精査した。興味深いことは、シベリアの森林火災が大気中一酸化炭素濃度に及ぼした影響はこの年、北半球全域にわたっていたことである。また、中でも利尻はシベリ

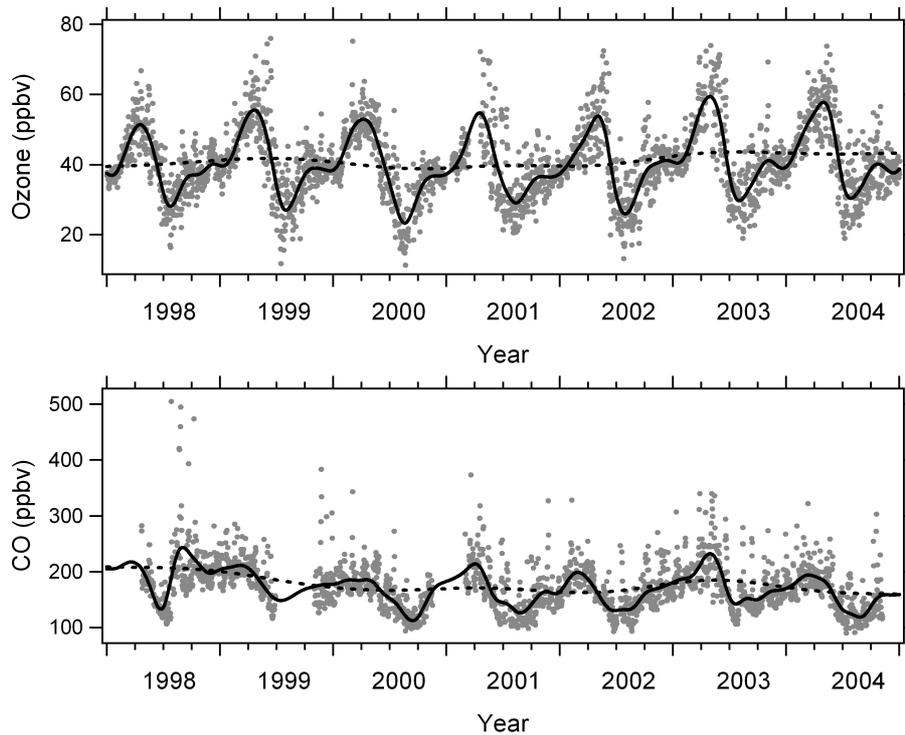


Fig. 4 Observed time series of O_3 and CO mixing ratios at Rishiri Island during 1998-2004. Daily mean mixing ratios (dots) are shown with the best-fit curves (solid lines) and trends components (dashed lines).

アのすぐ東側に位置するため、その影響を直接的に受けており、他の欧米におけるデータと比較して最も明瞭に影響を検知できる場所であった。Fig. 5に示すように2002年と2003年にも同様にシベリアにおいて大規模な森林火災が起こったが (van der Werf *et al.*, 2006), この時の大気中一酸化炭素の負荷量の解明が試みられている (e.g., Yurganov *et al.*, 2005; Leung *et al.*, 2007)。

シベリアで大規模な森林火災があった1998年および2002年夏季と2003年春季における利尻でのオゾンと一酸化炭素の時系列を Fig. 6に示す (Tanimoto *et al.*, 2008)。一酸化炭素は森林火災から直接放出され、高濃度一酸化炭素を含んだ空気は火災現場に近い利尻まで1~3日程度で到達することから、一酸化炭素濃度には日によって大きな変動が見られる。森林火災の影響があると同定されたイベントは3年間で合計16個あった。驚くことに、1998年には一酸化炭素のピークが時に1000 ppbv を超え、中国や韓国そして日本の人間活動が活発な地域を通過してくる空気で見られる濃度よりもはるかに高かった。1998年のデータは、利尻で観測を開始して以降の最高濃度記録であ

る。2002年や2003年には1998年ほど大きなピークは観測されず、森林火災の頻度も少なかった。これは森林火災が起こった場所が極東シベリアではなく、東~中央シベリアであったからだとと思われる。では、森林火災の影響を受けた空気ではオゾンが増加するのだろうか？ 実は、シベリア・アラスカ・カナダなど北方森林の火災がオゾン生成を起すかという問いには世界中の観測サイトで様々な結果が得られている (e.g., Jaffe *et al.*, 2004; Honrath *et al.*, 2004; Val Martin *et al.*, 2006)。利尻においても、その答えはそう単純ではない。図から、オゾンの濃度変動は一酸化炭素ほど明瞭ではなく、一酸化炭素の増加に伴ってオゾンが増えているイベントもあれば、オゾンが全く増えていないイベントもあることが分かる。

これをより詳しく検討するために、オゾンと一酸化炭素の相関図を Fig. 7に示した。3年間に観測された合計16回のイベントのうち、相関関係が統計的に有意な8回を選びプロットした。1998年と2002年では6回のイベント全てについて一酸化炭素の増加に伴うオゾンの増加は見られなかった。しかし、2003年春季の2回のイベントでは一酸化炭素の増加に伴うオゾン

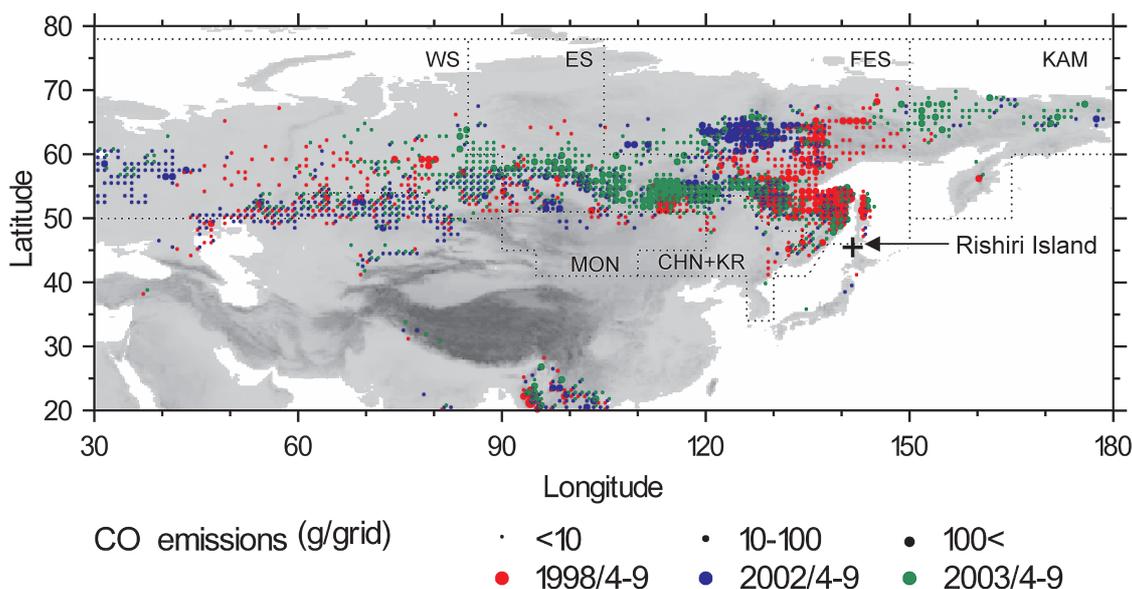


Fig. 5 Geographical location of Rishiri Island, and distributions and intensities of biomass burning CO emissions (dots) from the Global Fire Emissions Database (GFED) version 2 (van der Werf *et al.*, 2006) in April-September of 1998, 2002, and 2003. Four administrative regions over Siberia (WS, western Siberia; ES, eastern Siberia; FES, far-eastern Siberia; KAM, Kamtschatka Peninsula) are shown. Topographic elevation is expressed by gray contours (from Tanimoto *et al.*, 2008).

の増加が見られた。しかも、その増加率は中国や韓国を通過してくる空気塊で春季に観測される増加率と同程度であった。シベリア森林火災に影響された空気塊では中国・韓国を通過してくる空気塊中で起こるのと同程度の大きなオゾン生成が起こりうるということが明らかとなった。

上述のように一酸化炭素とオゾンの同時観測は、オゾンの生成に関して一歩進んだ情報をもたらしてくれる。しかし、多くの観測サイトではオゾンしか測定されておらず、同様な解析は困難であった。そこで、より広い空間スケール・より長い時間スケールでシベリアの森林火災が及ぼした影響を別の視点から調べることができないかと考えた。例えば、日本を含む東アジア周辺では、シベリアからどれだけ離れた地域にその影響が及んでいるかを検討することである。Fig. 8に、北は利尻から南は沖縄までの観測サイトにおけるオゾンのデータに基づいて (Tanimoto *et al.*, 2005), 季節変動成分を除去して Growth rate (成長率) としてプロットしたオゾンの年々変動の様子を示す。1998年後半・2002年後半・2003年前半に北緯35度以北でオゾンに増加が見られる。増加率は3~4 ppbv/年であり、それほど大きいものではないが、先

述のイベントだけではなく、より長期にわたって影響を及ぼしていることが分かった。また、この濃度変化は衛星データをもとに算出されたシベリア森林火災からの一酸化炭素放出量と定性的に良く一致している。一酸化炭素の放出量で第一次近似できるオゾン前駆物質放出量とオゾン生成との関係は季節や気象条件に大きく依存するため、定量的な解明は今後の課題である。

近年、衛星センサーを用いて宇宙空間から対流圏の化学成分を測定する技術的進歩が目覚ましい。2002年には米国航空宇宙局 (NASA) の人工衛星 Aqua が打ち上げられた。そこに搭載された AIRS (Atmospheric Infrared Sounder) は45 km×1650 kmの空間分解能で宇宙から対流圏における一酸化炭素濃度に関する光学的データを取得することができる (McMillan *et al.*, 2005)。このような宇宙からの大気成分の計測技術の進歩により、地球規模でかつ詳細なデータが利用可能になりつつある。Fig. 9は、AIRS衛星が捉えた、シベリア森林火災による一酸化炭素カラム (総量) の日々の変動の様子である。厳密な意味で利尻など地上観測と比較できる地表大気中の一酸化炭素ではないが、東シベリア上空の広い範囲で一酸化

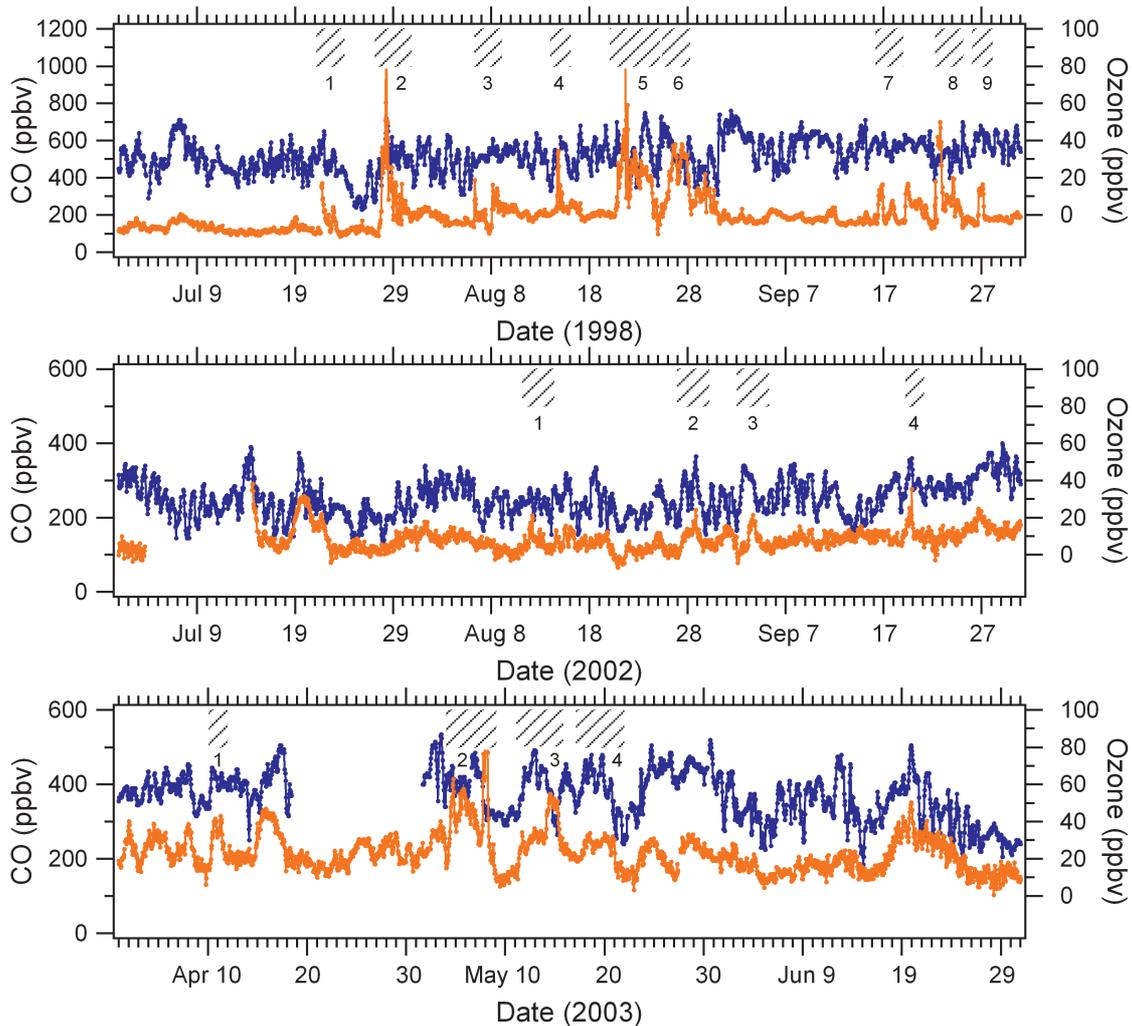


Fig. 6 Temporal variations of CO (orange, left axis) and O₃ (blue, right axis) mixing ratios in July-September of 1998 and 2002, and in April-June of 2003. The data are 1-h averages. Possible forest fire plumes are numbered and hatched (from Tanimoto *et al.*, 2008).

炭素が高濃度となっている様子が分かる。このように、AIRSによる観測では、森林火災より発生した一酸化炭素の分布や放出量などの情報を空間的・時間的に高密度で捉えることができる。AIRSで捉えられた一酸化炭素の増大と、現在世界で最も広く用いられている手法による森林火災からの一酸化炭素の放出量推計を用いたモデル計算と比較することで、西シベリアの森林火災による一酸化炭素放出量が過小評価である可能性が指摘された (Tanimoto *et al.*, 2009)。これまでオゾンとその関連物質の挙動の解明には、地上観測所で得られたデータが多く使われてきた。しかし、大気組成を三次元で把握できる対流圏化学衛星センサーの急速な進歩とコンピューターを利用した化学輸

送モデルのおかげで、オゾンとその関連物質の挙動に関する詳細な理解が進みつつある。

3. 有機化合物の多成分リアルタイム計測手法の開発と応用

Fig. 1で見たように、オゾンはその前駆物質としての窒素酸化物 (nitrogen oxides, NO_x) と揮発性有機化合物 (volatile organic compounds, VOC) の光化学反応に伴って生成する。両者のうち、陸域付近ではNO_xが、海洋上ではVOCの方がオゾンの化学サイクルに重要な役割を果たすことは良く知られている。アクセスの良い陸域や陸域に近い離島における観測はこれまで多く行われ、オゾンの挙動やメカニズムの理

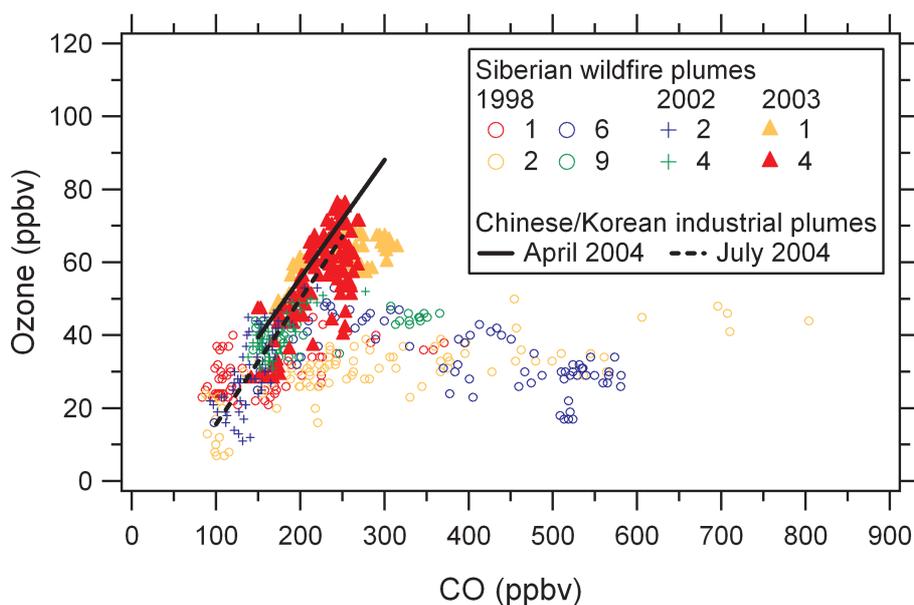


Fig. 7 Scatter plots of O_3 versus CO mixing ratios in eight fire plumes observed at Rishiri Island in July-September of 1998 and 2002, and in April-June of 2003. The statistically significant data are numbered by the event number, overplotted with typical O_3 /CO ratios in industrially-polluted plumes from China/Korea in April (solid) and July (dashed) 2004 (from Tanimoto *et al.*, 2008).

解は進んできた。海洋上の化学サイクルは陸域ほど複雑ではないので理解がシンプルである可能性は高い。しかし、前駆物質の濃度が低く、計測が困難であるうえ、海洋自体がVOCの発生源でありながら、海洋表層におけるVOCの生成過程（光が関係する過程、生物が関係する過程がある）や生成量・分布がまだ良く分かっていない。そのため、未知の発生源やプロセスがある可能性がある。

大気中に放出されるVOCは数百種類存在すると言われる。そのうえ、多様な不飽和炭化水素（アルケン・ジエン等）、含酸素有機化合物（アルデヒド・アルコール等）、芳香族炭化水素（トルエン・キシレン等）など反応性の高い化合物を含むため、測定が非常に困難である。VOCの測定には、全炭化水素計（THC）や非メタン炭化水素計（NMHC）などの一括測定法、ガスクロマトグラフ・質量分析計（GC/MS）などの成分分析法などが広く用いられている。このうち、一括測定法は感度、時間応答性に優れているが成分を分離して検出することができない。また、成分分析法は高感度で成分別に測定できるが時間応答性が悪い欠点がある。例えば、成分分析法では、吸着剤や真空容器を用いたサンプルの採取、濃縮後の加熱

脱着・溶媒抽出等の前処理、ガスクロマトグラフを用いた分析という手順を踏むが、この手法では大量の試料ガスを濃縮する必要があるため、数時間程度の平均濃度でしか定量できず、測定できる化合物の種類も比較的安定なものに限られていた。このような従来法の欠点を補う分析手法として、1990年代後半、プロトン（ H^+ 、陽子ともいう）とVOCのイオン-分子反応を利用するプロトン移動反応-質量分析計（proton transfer reaction - mass spectrometer, PTR-MS）が提案・開発され、リアルタイムで反応性の高いVOCの測定も可能になった（e.g., Lindinger *et al.*, 1998; Hansel *et al.*, 1999; Inomata *et al.*, 2008）。

私たちは、オゾン生成に関して特に重要なVOCをターゲットに、多成分をリアルタイムで同時測定するオンライン質量分析計の開発に取り組んできた。プロトン移動反応イオン化に飛行時間型質量分析計を組み合わせた、プロトン移動反応-飛行時間型質量分析計（Proton Transfer Reaction - Time-of-Flight Mass Spectrometer, PTR-TOFMS）の製作である。プロトン移動反応によるイオン化ではVOCに対して高い選択性が期待できる。一方、飛行時間型質量分析計には高い時間分解能（リアルタイム検出）で多成分同時検

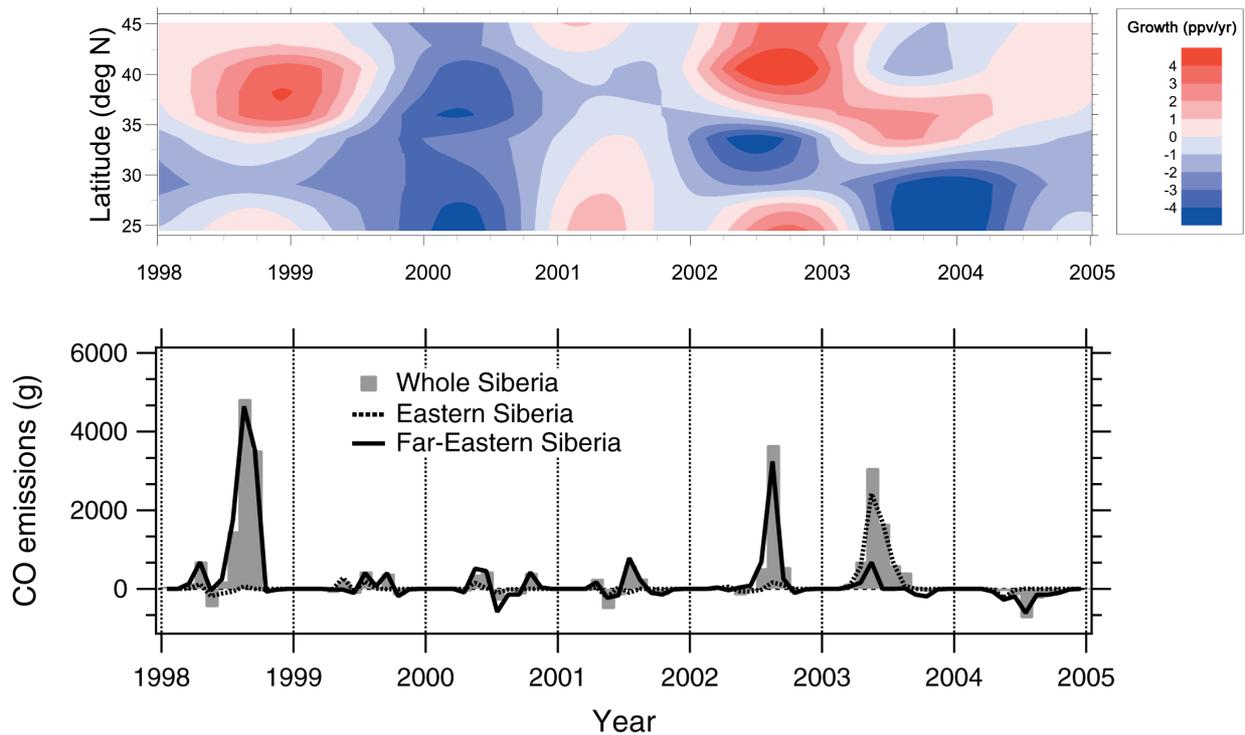


Fig. 8 Growth of ground-level O₃ observed compiled from measurements at remote island stations in Japan (upper panel). Also plotted are anomalies in emissions of CO from forest fires in Siberia (lower panel).

出が期待できる。この両者を組み合わせることで、選択性と感度を損なわずに分析の時間分解能を上げることができるという仕組みである。

Table 1に、大気中における主要成分と揮発性有機化合物のプロトン親和力を示した。プロトン移動反応は、プロトン親和力の差を用いてヒドロニウムイオン (H₃O⁺) から VOC にプロトンを移動させるイオン-分子反応の一種であり、水蒸気よりもプロトン親和力が大きい化合物に対して選択的に起こる。従って、イオン化は大気中の主要構成成分である窒素、酸素や、長寿命温室効果気体である二酸化炭素、メタン、亜酸化窒素等では起こらない。一方、低級アルカン以外のオレフィンなど非メタン炭化水素、アルコール、アルデヒド、ケトンなどの含酸素有機化合物に対して選択的に起こる。また、プロトン移動反応イオン化はイオン-分子反応を利用して目的化合物をイオン化する「化学イオン化」の一種であるため、一般に広く用いられる電子衝撃法 (Electron impact Ionization, EI) と比較すると、イオン化に際してフラグメンテーション (ターゲット化合物がばらばらに分解してしまうこと) を起こしにくい。そのため、「ソフト」イオ

ン化として、化合物の同定に優れている特徴がある。

Fig. 10に PTR-TOFMS 装置における検出手順の概念を、Fig. 11に詳細なセットアップを示す。装置は、(1)水蒸気からヒドロニウムイオンを生成するイオン源、(2)プロトン移動反応を起こすドリフトチューブ、(3)ドリフトチューブ-飛行時間型質量分析計のインターフェースであるイオン輸送領域、(4)イオンを検出する飛行時間型質量分析計、の4つのコンポーネントから構成される。イオン源では、試薬ガスとして導入される水蒸気を直流放電することによってヒドロニウムイオンを得る。下流のドリフトチューブでは、試料気体が導入され、ヒドロニウムイオンと VOC の化学反応が起こり、VOC にプロトンが移動することで VOC·H⁺としてイオン化される。



生成したイオンはイオン輸送領域を輸送されて、飛行時間型質量分析計にてパルサーと呼ばれる電極にパルス状の高電圧を印加することで直角に曲げられて、最終的に高真空内をイオン検出器に導かれる。飛行時間型質量分析計は、イオンが検出器に到達するまでの時

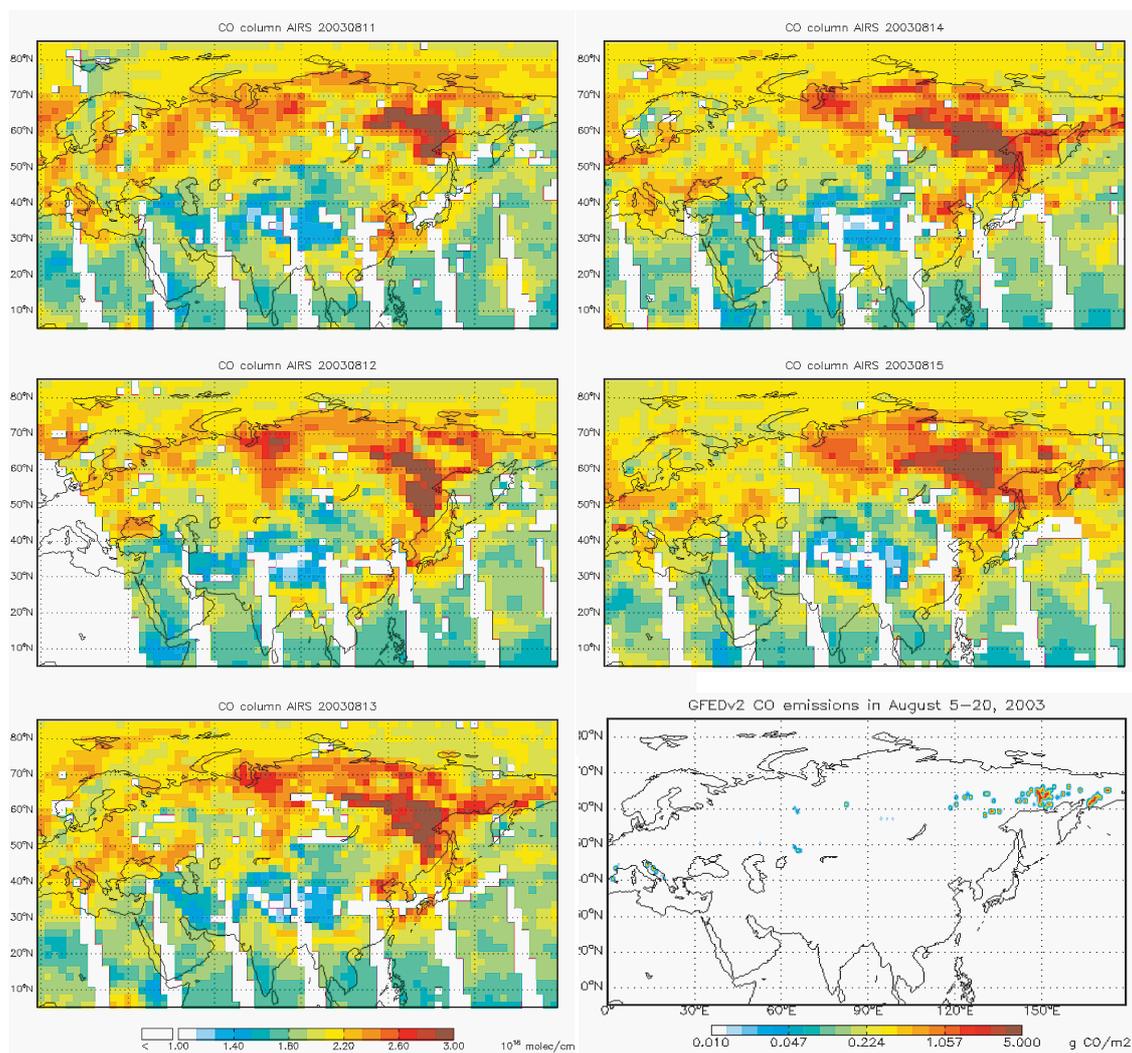


Fig. 9 Daily distributions of CO total column derived from the AIRS satellite sensor from August 11 to 15, 2003 (from upper left to lower right). Also shown are locations and intensity of CO emissions from Siberian wildfires derived from GFEDv 2 during August 5-20, 2003 (lower right).

間（飛行時間）を測定することにより、イオンの質量電荷比を測定する方法である。原理的に、測定可能な質量数に上限がなく、全質量範囲のイオンを同時に検出することができる特徴がある。Fig. 12に分析計本体の写真を示す。本体部分のサイズは80 cm(W)×50 cm(D)×80 cm(H)で、比較的小さい。

Fig. 13に、プロペン (C_3H_6)、アセトアルデヒド (CH_3CHO)、アセトン ($CH_3C(O)CH_3$)、イソプレン (C_5H_8)、ベンゼン (C_6H_6)、トルエン ($C_6H_5(CH_3)$)、パラキシレン ($C_6H_4(CH_3)_2$) の7種類のVOCを含んだ標準ガスサンプル（約10 ppbv）を測定したマススペクトルを示す。イオン化によって、そ

れぞれの化合物にプロトンが付加されたイオンの質量数が検出されていることが明瞭である。例えば、アセトンとトルエンの質量数は58と92であるが、質量数59と93の位置にそれぞれピークが検出されている。従って、低濃度のVOCを7種類同時に検出可能であることが示された (Inomata *et al.*, 2006)。また、100 ppbv以下の低濃度範囲でも非常に良い直線応答性が得られている。

分析計の性能を評価するため、自動車の排気ガスを直接PTR-TOFMSに導入して測定した。この実験では、57, 59, 61, 93, 107, 121, 135の質量数に大きなピークが検出された。プロトン移動反応を用いたイオ

Table 1 Proton affinities of trace gases and VOCs in the atmosphere.

Species	Formula	Molecular weight	Proton affinity (kcal mol ⁻¹)
oxygen	O ₂	32	101.0
nitrogen	N ₂	28	118.0
carbon dioxide	CO ₂	44	129.2
methane	CH ₄	16	129.9
nitrous oxide	N ₂ O	44	131.4
ozone	O ₃	48	149.5
water vapor	H ₂ O	18	165.0

formic acid	HCOOH	46	177.3
benzene	C ₆ H ₆	78	179.3
methanol	CH ₃ OH	32	180.3
ethanol	C ₂ H ₅ OH	46	185.6
acetic acid	CH ₃ COOH	60	190.2
acetone	(CH ₃) ₂ CO	58	194.1
isoprene	C ₅ H ₈	68	197.5
dimethyl sulfide	(CH ₃) ₂ S	62	198.6
ammonia	NH ₃	17	204.0

} Ionized
by PTR

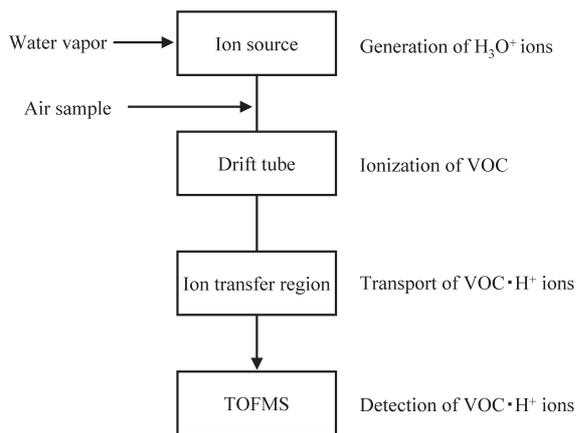


Fig. 10 Detection scheme of VOC with PTR-TOFMS instrument.

ン化では、検出されたピークから1を差し引くことで測定化合物の質量数情報が得られるので、これに基づいて検出化合物を推定する。この際、同一シグナルとして検出される同じ質量数の化合物（同重体や構造異性体）は区別できない。従って、未知サンプル中のVOCの同定や定量には、同重体や構造異性体を分離して検出することができる方法と併用することが必要である。その上で、本手法の長所である多成分リアルタイム測定を活かすことが望ましい。ここで上述の質量数のピークは、ブテン (C₄H₈)・2-メチル-1-プロペン (C₄H₈) (57), アセトン (C₃H₆O)・プロピオン

アルデヒド (C₃H₆O) (59), 酢酸 (C₂H₄O₂)・1-プロパノール (C₃H₈O)・イソプロピルアルコール (C₃H₈O) (61), トルエン (C₇H₈) (93), キシレン (C₈H₁₀) (107), トリメチルベンゼン (C₉H₁₂) (121), テトラメチルベンゼン (C₁₀H₁₄) (135) と同定される。実験は、エンジンをアイドリングしたりアクセルを踏み込んだりして行った簡単なものであるが、多くの化合物が分単位で大きく変動している。一方で、質量数61と135の化合物は、それほど急激な変動をしておらず、化合物の違いによって挙動が異なることが分かった (Fig. 14)。本装置の検出下限は積算時間1分で1 ppbv 以下と見積もられることから、多種多様な VOC を組成別で高感度で高速測定することが可能になった (Tanimoto *et al.*, 2007b)。

実は、私にとって PTR-MS を用いた VOC の野外観測は積年の希望であった。というのも、いわゆる人間活動を起源とするオゾンの生成と輸送を主に研究して学位を取得し、その後何をやっていくべきか思案していた当時、海でも陸でも純粋に地球の自然界の化学的側面や物質循環を扱う研究をしたいと思っていたからである。そんな中、Singh *et al.* (2001) によって書かれた、南太平洋上空の大気に当時の知見では説明できないほどの VOC、特に酸化された VOC (Oxygenated VOC, OVOC) が多く存在するという論文に非常に大きな興味を持った。そこで文献を調べていくと、海水中の VOC・OVOC に関する研究は古くから

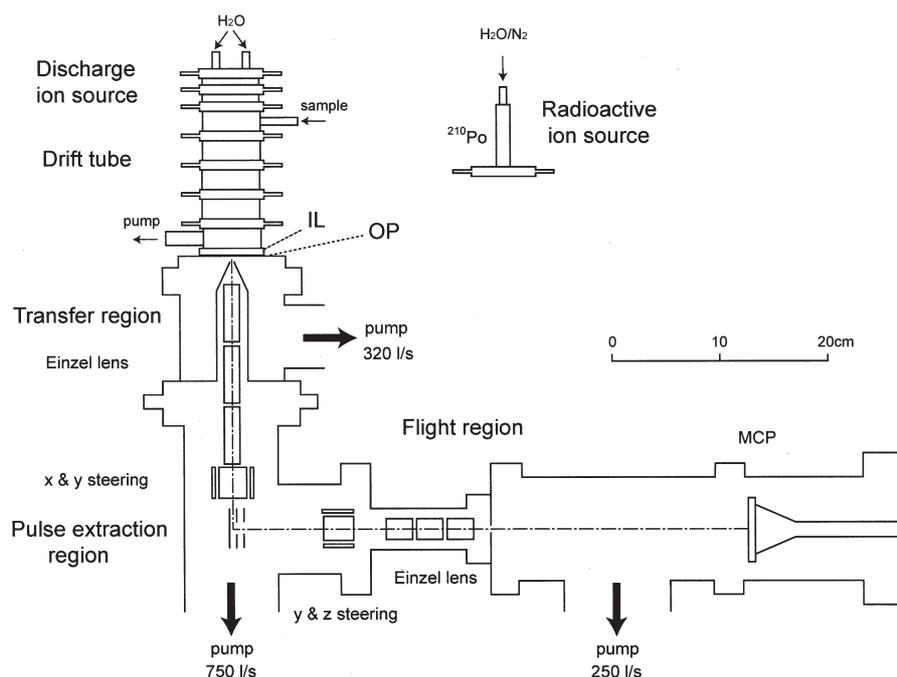


Fig. 11 Schematic diagram of PTR-TOFMS instrument (from Tanimoto *et al.*, 2007b).

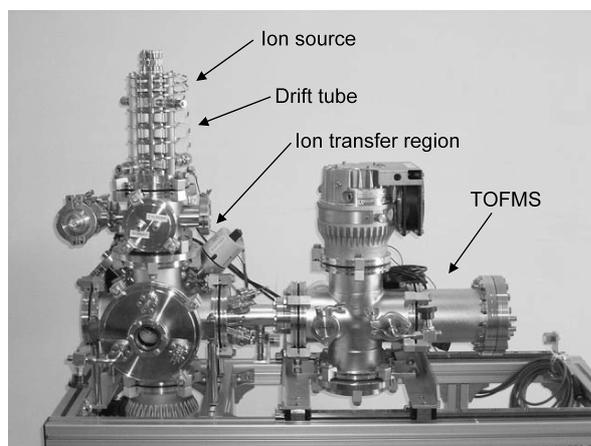


Fig. 12 View of PTR-TOFMS instrument.

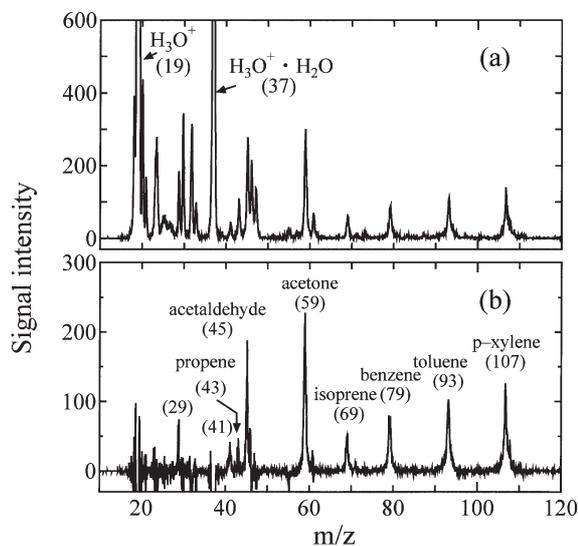


Fig. 13 A mass spectrum of seven VOCs from a standard gas (from Inomata *et al.*, 2006).

報告があり、決して真新しいものではなかったが、有機物というものは扱いづらく現象を理解しづらいためか、系統的に知識が整理されているとはとても言いがたいと感じた。これらの研究を一步進めるためには、新たな測定手法が必要であると思い、当時、大気化学の分野で開発されていた PTR-MS を海水中の VOC や OVOC の測定に応用することを考えた。既述のように、PTR-MS では測定的时间分解能が高く、前処理も必要ないなど、多くの利点がある。これを海水の

計測に応用すれば、海洋表層の微量物質計測に新たな芽をもたらす可能性があると考えた。

現在、気液の平衡器と PTR-MS を組み合わせて、海水中に溶存する VOC・OVOC の定量法の開発を行っている (Kameyama *et al.*, in preparation)。Fig.

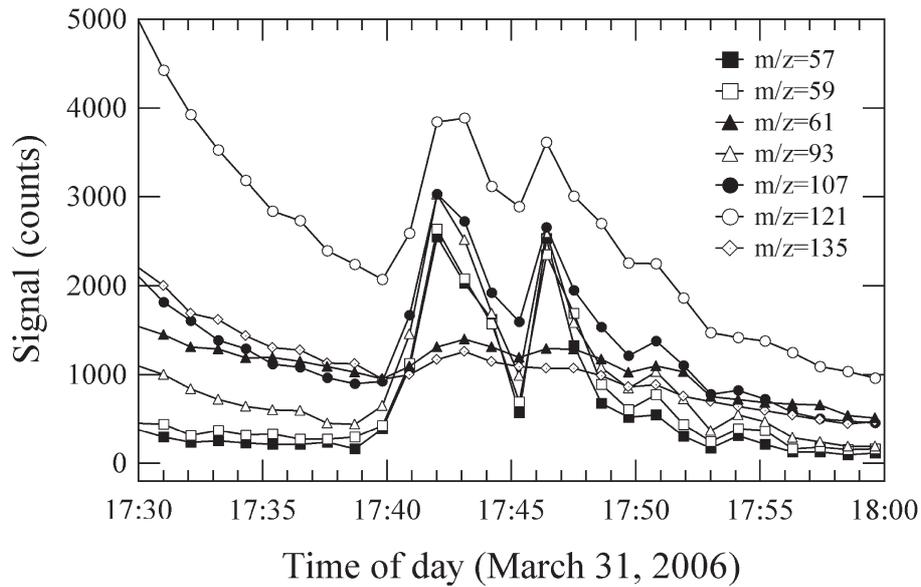


Fig. 14 Temporal variations of the ion signals for the major seven mass numbers observed in car exhaust plume. The ionsignals plotted are peak area for minutely data (from Tanimoto *et al.*, 2007b).

15に、その1例として茨城県霞ヶ浦における湖水中のVOC・OVOCを測定したマススペクトルを示す。ブランクとしてのミリQ水とは対照的に、湖水中にはメタノール、プロペン、エタノール、ジメチルスルフィド、イソプレンなどが有意に検出された。2008年8~9月に行われた白鳳丸による西部北太平洋研究航海において、初めて本装置を搭載して海洋観測を行い、概ね良い結果が得られた。現在はデータの解析中であるため、ここでは紹介を差し控えるが、今後の船舶観測での展開に胸躍らせている、しかしすぐに船酔いしてしまう大気化学者の私である。

謝 辞

まず、日本地球化学会奨励賞ならびに本論文を執筆する機会を得ましたことを心より感謝いたします。本研究の遂行にあたっては以下に示す多くの方々の理解と協力と支えがありました。この場をお借りして謝意を表したいと思います。東京大学理学部化学科における卒業研究で、地球化学・環境化学に携わるきっかけを作ってくださった富永健先生（東京大学名誉教授）、巻出義紘先生（東京大学名誉教授）に感謝いたします。学位を取得するにあたっては、秋元肇先生（海洋研究開発機構）、梶井克純先生（首都大学東京）、廣川淳先生（北海道大学）にお世話になりました（所属は現在のもの）。利尻島における観測につい

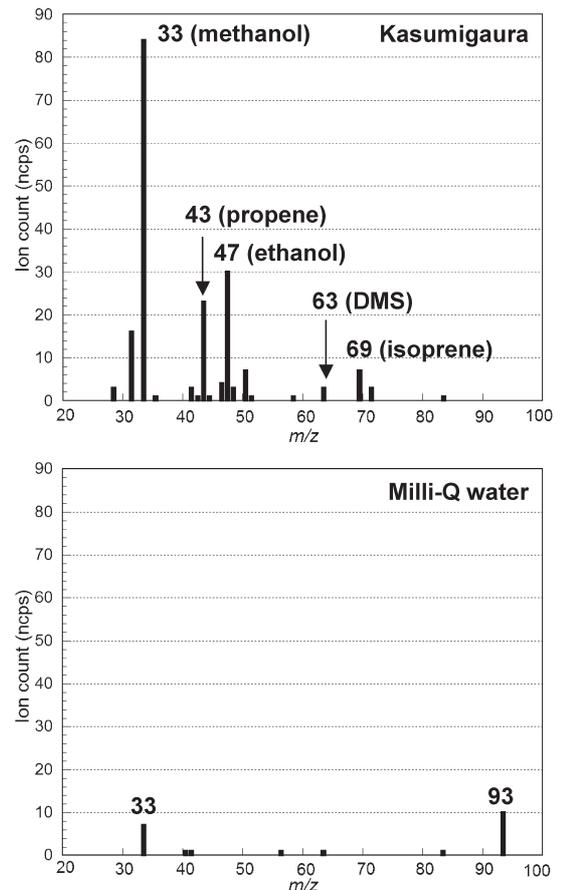


Fig. 15 Mass spectrum of VOCs dissolved in lake water of Lake-Kasumigaura and milli-Q water (Kameyama *et al.*, in preparation).

ては、植松光夫先生（東京大学海洋研）、松本潔先生（山梨大学）から多大な協力を得ました。観測データの統合化については、松枝秀和博士、澤庸介博士（気象研究所）、米村正一郎博士（農業環境技術研究所）の協力を、国立環境研究所に入所してからの新たな観測については、野尻幸宏博士、遠嶋康德博士、町田敏暢博士、向井人史博士（国立環境研究所）の理解とサポートを得ました。化学輸送モデル解析については、Daniel J. Jacob 教授（ハーバード大学）、鶴野伊津志教授（九州大学）、大原利真博士（国立環境研究所）の協力を得ました。PTR-MS の開発と運用については、猪俣敏博士、亀山宗彦博士（国立環境研究所）、角皆潤准教授（北海道大学）から多大な協力を得ました。

文 献

- Akimoto H. (2003) Global air quality and pollution. *Science* **302**, 1716–1719.
- Hansel A., Jordan A., Warneke C., Holzinger R., Wisthaler A. and Lindinger W. (1999) Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS): on-line monitoring of volatile organic compounds at volume mixing ratios of a few pptv. *Plasma Sources Science and Technology* **8**, 332–336.
- Honrath R. E., Owen R. C., Val Martin M., Reid J. S., Lapina K., Fialho P., Dziobak M. P., Kleissl J. and Westphal D. L. (2004) Regional and hemispheric impacts of anthropogenic and biomass burning emissions on summertime CO and O₃ in the North Atlantic lower free troposphere. *Journal of Geophysical Research* **109**, D24310, doi:10.1029/2004JD005147.
- Inomata S., Tanimoto H., Aoki N., Hirokawa J. and Sadanaga Y. (2006) A novel discharge source of hydronium ions for proton transfer reaction ionization: design, characterization, and performance. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **20**, 1025–1029.
- Inomata S., Tanimoto H., Kameyama S., Tsunogai U., Irie H., Kanaya Y. and Wang Z. (2008) Technical Note: Determination of formaldehyde mixing ratios in air with PTR-MS: Laboratory experiments and field measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics* **8**, 273–284.
- Jaffe D., Price H., Goldstein A. and Harris J. (2003) Increasing background ozone during spring on the west coast of North America. *Geophysical Research Letters* **30**, 1613–1616.
- Jaffe D., Bertschi I., Jaeglé L., Novelli P., Reid J. S., Tanimoto H., Vingarzan R. and Westphal D. L. (2004) Long-range transport of Siberian biomass burning emissions and impact on surface ozone in western North America. *Geophysical Research Letters* **31**, L16106, doi:10.1029/2004GL020093.
- Lee S., Akimoto H., Nakane H., Kurnosenko S. and Kinjo Y. (1998) Lower tropospheric ozone trend observed in 1989–1997 at Okinawa, Japan. *Geophysical Research Letters* **25**, 1637–1640.
- Lelieveld J., van Aardenne J., Fischer H., de Reus M., Williams J. and Winkler P. (2004) Increasing ozone over the Atlantic Ocean. *Science* **304**, 1483–1487.
- Leung F.-Y. T., Logan J. A., Park R., Hyer E., Kasischke E., Streets D. and Yurganov L. (2007) Impacts of enhanced biomass burning in the boreal forests in 1998 on tropospheric chemistry and the sensitivity of model results to the injection height of emissions. *Journal of Geophysical Research* **112**, D10313, doi:10.1029/2006JD008132.
- Lindinger W., Hansel A. and Jordan A. (1998) Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS): on-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels. *Chemical Society Reviews* **27**, 347–354.
- Marenco A., Gouget H., Nédélec P., Pagés J.-P. and Karcher F. (1994) Evidence of a long-term increase in tropospheric ozone from Pic du Midi data series: Consequences: Positive radiative forcing. *Journal of Geophysical Research* **99**, 16617–16632.
- McMillan W. W., Barnett C., Strow L., Chahine M., Warner J., McCourt M., Novelli P., Korontzi S., Maddy E. and Datta S. (2005) Daily global maps of carbon monoxide from NASA's Atmospheric Infrared Sounder. *Geophysical Research*

- Letters* **32**, L11801, doi:10.1029/2004 GL021821.
- Naja M. and Akimoto H. (2004) Contribution of regional pollution and long-range transport to the Asia-Pacific region: Analysis of long-term ozonesonde data over Japan. *Journal of Geophysical Research* **109**, D21306, doi:10.1029/2004 JD004687.
- Singh H., Chen Y., Staudt A., Jacob D., Blake D., Heikes B. and Snow J. (2001) Evidence from the Pacific troposphere for large global sources of oxygenated organic compounds. *Nature* **410**, 1078–1081.
- Tanimoto H. (2009) Increase in springtime tropospheric ozone at a mountainous site in Japan for the period 1998–2006. *Atmospheric Environment* **43**, 1358–1363.
- Tanimoto H., Kajii Y., Hirokawa J., Akimoto H. and Minko N. P. (2000) The atmospheric impact of boreal forest fires in far eastern Siberia on the seasonal variation of carbon monoxide: Observations at Rishiri, a northern remote island in Japan. *Geophysical Research Letters* **27**, 4073–4076.
- Tanimoto H., Furutani H., Kato S., Matsumoto J., Makide Y. and Akimoto H. (2002) Seasonal cycles of ozone and oxidized nitrogen species in northeast Asia, 1, Impact of regional climatology and photochemistry observed during RISO-TOTTO 1999–2000. *Journal of Geophysical Research* **107**, 4747, doi:10.1029/2001 JD001496.
- Tanimoto H., Sawa Y., Matsueda H., Uno I., Ohara T., Yamaji K., Kurokawa J. and Yonemura S. (2005) Significant latitudinal gradient in the surface ozone spring maximum over East Asia. *Geophysical Research Letters* **32**, L21805, doi:10.1029/2005 GL023514.
- Tanimoto H., Mukai H., Hashimoto S. and Norris J. E. (2006) Intercomparison of ultraviolet photometry and gas-phase titration techniques for ozone reference standards at ambient levels. *Journal of Geophysical Research* **111**, D16313, doi:10.1029/2005 JD006983.
- Tanimoto H., Mukai H., Sawa Y., Matsueda H., Yonemura S., Wang T., Poon S., Wong A., Lee G., Jung J. Y., Kim K. R., Lee M. H., Lin N. H., Wang J. L., Ou-Yang C. F., Wu C. F., Akimoto H., Pochanart P., Tsuboi K., Doi H., Zellweger C. and Klausen J. (2007a) Direct assessment of international consistency of standards for ground-level ozone: Strategy and implementation toward metrological traceability network in Asia. *Journal of Environmental Monitoring* **9**, 1183–1193.
- Tanimoto H., Aoki N., Inomata S., Hirokawa J. and Sadanaga Y. (2007b) Development of a PTR-TOFMS instrument for real-time measurements of volatile organic compounds in air. *International Journal of Mass Spectrometry* **263**, 1–11.
- Tanimoto H., Matsumoto K. and Uematsu M. (2008) Ozone-CO correlations in Siberian wildfire plumes observed at Rishiri Island. *SOLA* **4**, 65–68, doi:10.2151/sola.2008-017.
- Tanimoto H., Sato K., Butler T., Lawrence M. G., Fisher J. A., Kopacz M., Yantosca R. M., Kanaya Y., Kato S., Okuda T., Tanaka S. and Zeng J. (2009) Exploring CO pollution episodes observed at Rishiri Island by chemical weather simulations and AIRS satellite measurements: Long-range transport of burning plumes and implications for emissions inventories. *Tellus B* **61**, 394–407.
- Yurganov L. N., Blumenstock T., Grechko E. I., Hase F., Hyer E. J., Kasischke E. S., Koike M., Kondo Y., Kramer I., Leung F.-Y., Mahieu E., Mellqvist J., Notholt J., Novelli P. C., Rinsland C. P., Scheel H. E., Schulz A., Strandberg A., Sussmann R., Tanimoto H., Velasco V., Zander R. and Zhao Y. (2004) A quantitative assessment of the 1998 carbon monoxide emission anomaly in the Northern Hemisphere based on total column and surface concentration measurements. *Journal of Geophysical Research* **109**, D15305, doi:10.1029/2004 JD004559.
- Yurganov L. N., Duchatelet P., Dzhola A. V., Edwards D. P., Hase F., Kramer I., Mahieu E., Mellqvist J., Notholt J., Novelli P. C.,

- Rockmann A., Scheel H. E., Schneider M., Schulz A., Strandberg A., Sussmann R., Tanimoto H., Velasco V., Drummond J. R. and Gille J. C. (2005) Increased Northern Hemispheric carbon monoxide burden in the troposphere in 2002 and 2003 detected from the ground and from space. *Atmospheric Chemistry and Physics* **5**, 563–573.
- Val Martin M., Honrath R. E., Owen R. C., Pfister G., Fialho P. and Barata F. (2006) Significant enhancements of nitrogen oxides, black carbon, and ozone in the North Atlantic lower free troposphere resulting from North American boreal wildfires. *Journal of Geophysical Research* **111**, D23 S60, doi:10.1029/2006 JD007530.
- van der Werf, G. R., Randerson J. T., Giglio L., Collatz G. J., Kasibhatla P. S. and Arellano Jr. A. F. (2006) Interannual variability in global biomass burning emissions from 1997 to 2004. *Atmospheric Chemistry and Physics* **6**, 3423–3441.