

コナラから放出される揮発性有機化合物の調査

檜垣 有哉¹, 伊東 賢介², 藤井 富秀³, 岸本 伊織², 坂本 陽介^{2,3,4}, 梶井 克純^{2,3,4,5*}

¹京都市立堀川高等学校, ²京都大学大学院人間・環境学研究科, ³京都大学大学院地球環境学堂,

⁴京都大学総合人間学部, ⁵国立環境研究所地域環境研究センター

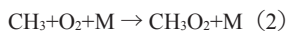
要旨

温度および光強度を制御し日変動を模擬的に再現した植物チャンバー内において、わが国の優勢樹種であるコナラから放出される揮発性有機化合物 (VOCs) 濃度を陽子移動型質量分析計 (PTR-MS) により測定し、同時にレーザー分光法による総 OH 反応性を測定した。主な放出物としてイソプレンが確認されたが一般的に用いられている G93 放出モデルには従わないことが示唆された。また、個々の VOCs 測定から導かれる総 OH 反応性の計算値とレーザーにより実測される値の比較を行ったところ、未知 VOCs の放出が確認され、イソプレンの放出挙動との高い相関が示された。以上の結果より、現状におけるコナラからの VOCs 放出の理解は不十分であり、オゾン生成ポテンシャル等の大気質モデルのより正確な構築のためには VOCs 放出の再調査が必要と考えられる。

重要語句: 対流圏オゾン, 植物起源 VOCs, OH 反応性, レーザー分光法

序論

地球対流圏大気において、光化学オキシダントの主成分であるオゾンは大気汚染物質の一つであり人体や植生に対し毒性を持つ⁽¹⁾ ことからその増加が懸念されている。また、高い放射強制力を有することからメタンに匹敵する温室効果気体として位置付けられ、地球温暖化の原因の1つになっている⁽¹⁾。オゾンは揮発性有機化合物 (VOCs) と OH ラジカルの反応の後、窒素酸化物 (NO_x) との光化学反応を通じて、大気中で生成する。以下に VOCs が最も単純な炭化水素 (CH₄) であるときの反応を示す。まずは OH ラジカルと反応し、メチル過酸化ラジカルを生成する。

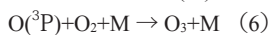
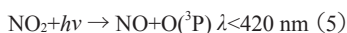


なお、ここで M は反応の第三体を示し、大気中では主に N₂ や O₂ である。

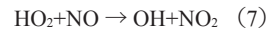
生成したメチル過酸化ラジカル CH₃O₂ は大気中の NO を酸化し NO₂ を生成する。



NO₂ は以下の式よりオゾンを生成する。



また式 (4) で生成した HO₂ は、NO と反応し OH と NO₂ を生成する。



生成した OH は式 (1) のように VOCs と反応し、また NO₂ は式 (5), (6) によりオゾンを生成する。

上記の連鎖反応により大気から生成される最大のオゾン量の指標としては、オゾン生成ポテンシャル (OFP) がある。OFP は各 VOC 濃度にそれぞれの Maximum Incremental Reactivity (MIR) の値を掛けることで得られる値である。MIR は US EPA から提唱されているものであり、単位重量 (g) あたりの VOC が大気中で生成しうる最大のオゾン (g) で定義されているため、単位は gO₃ gVOC⁻¹ となる⁽²⁾。

VOC は主に人為起源 VOCs (AVOCs) と植物起源 VOCs (BVOCs) に分けられる。AVOCs は工場や自動車からの排気ガス、塗料や燃料の蒸発により大気に供給される。一方で、BVOCs は森林などから放出される。多くの AVOCs が産業の発展とともに排出された。その後、AVOCs の削減に向けた取り組みによって先進国では AVOCs は著しく削減が進んだ。それに伴い、今までは AVOCs と比べ相対的に少量であった BVOCs の重要度が増加し、現在では BVOCs の種類や量を精密に評価し、オゾン生成への寄与を見積もることが必要となっている。BVOCs に関する研究は森林域での大気観測⁽³⁻⁵⁾ や単一植物から放出される VOCs⁽⁶⁻¹⁰⁾ など数多く報告されている。

VOCs は数百から数千種類存在すると考えられており⁽¹¹⁾、網羅的に VOCs を観測することは実質的に困難である。著者らは以前から OH ラジカルと大気中の OH 反応性を測定することにより大気中での反応性微量成分 (特に VOCs) の定量的な評価を進めてきた⁽¹²⁾。OH ラジカルは反応性が非常に高くほとんどの VOCs と反応する。OH ラジカルを生成し試料大気と反応させ、その減衰速度を測定することで中に含まれる全ての VOC による総 OH 反応性を評価した。その結果、150 種類もの化学成分分析をしても 30-50% にも及ぶ未知反応性が観測されることが判明してきている⁽¹³⁻¹⁵⁾。現在、この未知反応性の重要な原因の1つとして、未知の BVOCs の影響が考えられている。

カナダトウヒおよびスギから放出される VOCs をガスクロマトグラフ水素炎イオン化検出法 (GC-FID) および陽子移動反応型質量分析計 (PTR-MS) で観測し OH 反応性に変換し、同時にレーザー分光法で測定した OH 反応性と比較した^(6, 10)。その結果、単一植物から未知 VOCs が放出されていることが明らかとなった。ここで、OH 反応性測定法を用いて評価することができる未知の VOCs は、GC-FID などで検出できない VOCs (未計測 VOCs) と GC-FID などで検出できるが同定できない VOCs (未同定 VOCs) を表している。

* 内容に関する連絡先: Kajii.yoshizumi.7e@kyoto-u.ac.jp

コナラ (*Quercus serrata*) はブナ目ブナ科コナラ属の落葉広葉樹で、東アジアに広範囲に分布しており日本においては優勢樹種の一つである^(16,17)。コナラは VOCs の一つであるイソプレンの大きな放出源であることが報告されている⁽¹⁸⁻²⁰⁾。しかしながら現在のところ、コナラから放出される全 VOCs 放出の包括的な評価は行われていない。そこで本研究では、コナラから放出される個々の VOCs 濃度を測定し、OH 反応性測定法と比較することでコナラからの VOCs 放出を包括的に観測し、未知の VOCs の放出を調査した。

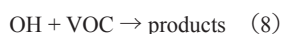
実験

1. OH 反応性測定

本研究では、著者らが開発した OH 反応性測定装置を用いて OH 反応性の実測値を得た。OH 反応性測定装置については過去に報告されているため、ここでは詳細は省略し簡単に述べる⁽¹²⁾。

OH ラジカルは反応性が非常に高くほとんどの VOCs と反応する。OH ラジカルを生成し試料大気と反応させ、その減衰速度を測定することで中に含まれる全ての VOCs による総 OH 反応性を評価することが出来る。

OH と VOCs の反応は以下の式で表される。



このとき、OH 濃度の VOCs との反応による時間変化は個々の VOC 濃度 [VOC] (molecules cm⁻³) と OH との反応速度定数 $k_{\text{OH+VOC}}$ (cm³ molecule⁻¹ s⁻¹) との積の総和で表される。

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = \sum k_{\text{OH+VOC}}[\text{VOC}][\text{OH}] \quad (9)$$

VOC 濃度は OH 濃度に比べ十分大きいので、擬一次反応として扱うことができる。そのため、このときの OH 濃度の時間変化は以下の式で表すことができる。

$$[\text{OH}] = [\text{OH}]_0 \exp(-k' t) \quad (10)$$

ここで、[OH]₀ は OH の初期濃度、 k' は各 VOC 濃度 [VOC] と反応速度定数の積の和 $\sum k_{\text{OH+VOC}}[\text{VOC}]$ 、 t は経過時間 (s) である。式 (3) の k' が総 OH 反応性に相当する。したがって、OH ラジカルの時間挙動を測定することで総 OH 反応性を評価することが出来る。

2. VOCs の濃度測定

個々の VOCs の濃度測定には陽子移動反応質量分析計 (PTR-MS) を用いた⁽²¹⁾。PTR-MS の測定値はイソペンポンベを用いた校正を行い濃度へと変換した。イソペン清浄空気希釈し OH 反応性測定器と PTR-MS で同時に測定し、OH 反応性から算出されたイソペン濃度を基準として PTR-MS で得られたイソペン濃度を補正した (図 1)。

またイソペン以外の物質においては、イソペン濃度を基準として、以前に行われた校正結果から相対的に濃度を算出した。なお PTR-MS 測定において、各々の物質の信号強度比は測定ごとに変化しないと仮定した。

3. BVOCs の採取方法

実験の概要図を図 2 に示す。

コナラをテフロン製バック (材質 PFA, 厚さ 0.002 inch, 縦横 19 inch, Welch Fluorocarbon, Inc 製) を用いて密封し、植物チャンバーに設置した。植物チャンバー上部にはメタルハライドランプ (MF400DL/BUDP: 岩崎電気) が 2 機備え付けてあり、ランプ 1 は 6 時から 20 時に点灯、ランプ 2 は 8 時から 18 時に点灯させ、印加電圧を調整することで光の強度を調節した。植物チャンバー下部にはヒーターが設置してあり、これにより植物チャンバー内部の温度を調節した。実験はコナラをテフロンバックで密封後、約 1 日間放置することで VOCs の放出量が安定した条件下で実験を行った。コナラを密封したテフロンバックに VOCs を含まない清浄空気 10 L min⁻¹ を供給し、コナラから放出された VOCs を含む試料空気を得た。得られた試料空気はテフロン管 (外径 6.35 mm) を通じて PTR-MS に 50 mL min⁻¹、OH 反応性測定装置に標準流量 1.5 L min⁻¹ で導入した。OH 反応性測定装置については、テドラーバックから得られる試料大気の濃度が高く検出上限を超えてしまうため、1.5 L min⁻¹ の試料大気に 10.5 L min⁻¹ の清浄空気を加えて希釈した後に導入した。実験は光量を 12 時から 13 時に最大、温度を 14 時から 15 時に最大になるように制御し、室外と同じ日変化の環境下で行った。テフロンバック内には K 熱電対を設置し温度を常時観測した。バック内の空気はよく混合されているとみなし、バック内の空気の温度を葉温とした。植物チャンバー内には光合成量測定装置 (LI-250A, LI-OCR) を設置し、ランプから約 37 cm の距離で測定した。コナラ枝葉部は全高約 40 cm であり、光合成量測定装置を設置した場所はコナラ枝葉部の中央の高さに相当する。

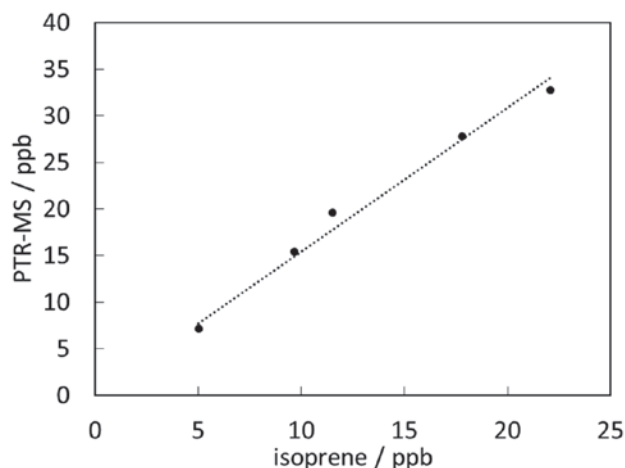


図 1. PTR-MS のイソペンによる校正結果

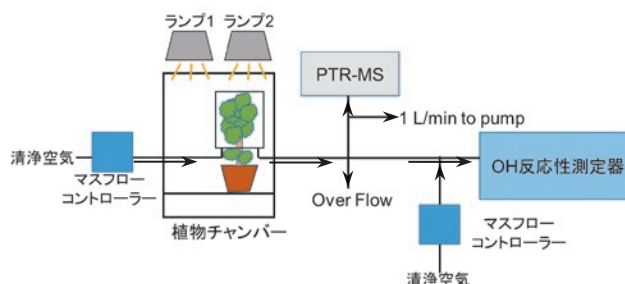


図 2. 実験概要図

結果と考察

図3. コナラから放出される物質の PTR-MS を用いた濃度測定結果 (14時から15時の平均値) を示す. なお清浄空気の測定において値が大きく出ていなかった物質のみを示した.

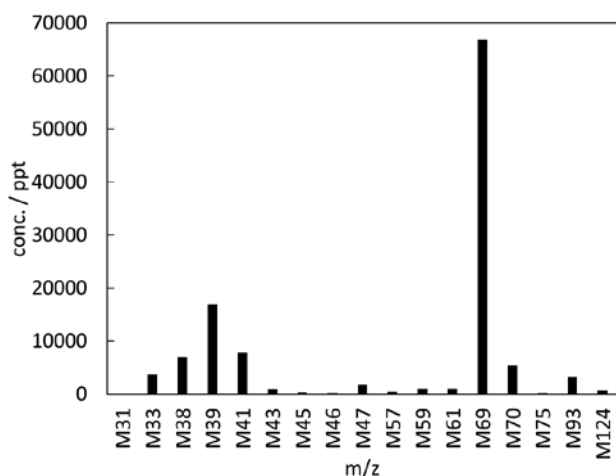


図3. コナラから放出される物質の PTR-MS 測定結果

PTR-MS では, 測定対象の物質にプロトンを付加することで電荷を与え質量分析を行うため, 測定対象の物質の質量電荷比は, 測定対象の物質の分子量 +1 の値となる. この結果からは分子量 68, 図3における質量電荷比 69 のイソプレンのみが同定された. イソプレン以外の VOCs で, 他の植物から多く放出されると報告されている⁽⁶⁾モノテルペンについても解析を行った. その結果, 今回コナラからモノテルペンは放出されておらず, 未知 OH 反応性には寄与していないことが分かった.

本実験での光量と温度の推移, またこの条件下においてコナラから放出される VOCs の総 OH 反応性とイソプレンの OH 反応性の日変動を図4に示す. VOCs の総 OH 反応性とイソプレンの OH 反応性との差が未知 VOCs の OH 反応性を示している.

6時以前の夜間にはイソプレンの放出は確認されなかったが光照射とともにイソプレンの放出が確認された. イソプレンの放出には光の照射が必要であることを示している.

日中変化では温度がピークを迎える 14時から15時の間に総

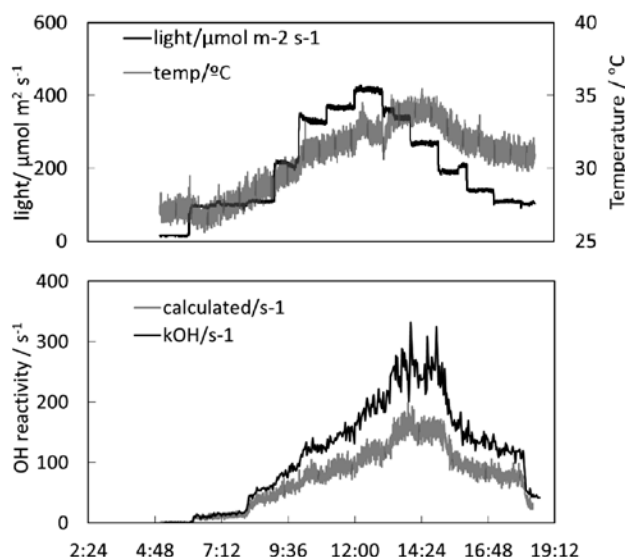


図4a. 上:コナラ測定時の光量 (黒実線) と温度変化 (灰実線) の推移. 下: VOCs の総 OH 反応性 (黒実線) とイソプレンの OH 反応性 (灰実線).

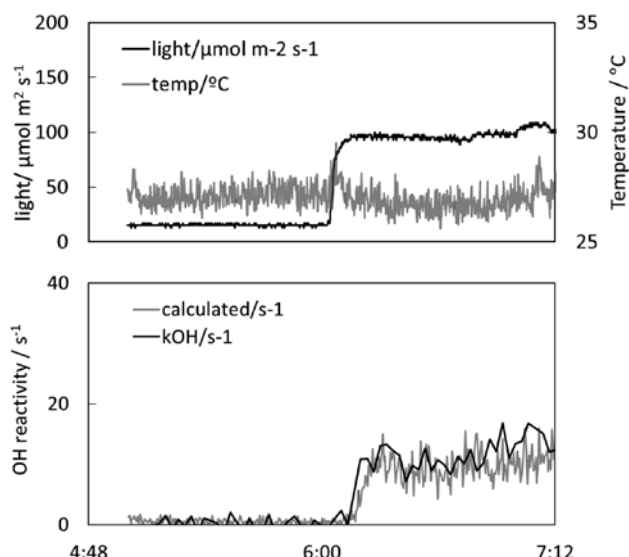


図4b. 上:コナラ測定時の光量 (黒実線) と温度変化 (灰実線) の推移. 下: VOCs の総 OH 反応性 (黒実線) とイソプレンの OH 反応性 (灰実線). ランプが点灯した時刻の前後を拡大した.

OH 反応性およびイソプレンによる反応性もピークを迎え, それぞれピーク時における値は 249 s^{-1} および 153 s^{-1} ($\sim 67 \text{ ppb}$ に相当)であった. なおイソプレンと OH との反応速度定数は 9.29×10^{-11} を用いた⁽²²⁾. 総 OH 反応性とイソプレンによる反応性に差があることより未知の OH 反応性の存在が確認され, 総 OH 反応性の 1 割から 4 割を占めることが分かった. 未知 OH 反応性も 14時から15時の間にピークを迎え, その値は 96.6 s^{-1} であった.

以下にイソプレンのほかに PTR-MS での同定が可能と思われる物質を示す. イソプレンのほかに分子量 32, 46, 92 の化学種が検出された. 植物からメタノール, エタノール, トルエンが放出されるという報告^(23, 24, 25) を考慮すると本実験で検出された分子量 32, 46, 92 の化学種はメタノール, エタノール, トルエンであると考えられる. これらの未同定の化学種をそれぞれメタノール, エタノール, トルエンと仮定すると, 14時から15時における OH 反応性はそれぞれ 0.0534 s^{-1} , 0.0909 s^{-1} , 0.290 s^{-1} となった. 未知 OH 反応性は最大で 96.6 s^{-1} であるため, これらの化学種は未知 OH 反応性にほとんど寄与していないと予想される. なお OH との反応速度定数はそれぞれ 8.98×10^{-13} , 3.32×10^{-12} , 5.66×10^{-12} を用いた^(24, 26, 27).

OH の未知反応性とイソプレンの OH 反応性との相関を取ったところ, 良い相関を示した (図5).

よって未知反応性を示した物質は, イソプレンと似た挙動を示す物質であると考えられる.

以上で挙げた物質のほかに PTRMS で観測された未同定 VOCs が観測されているため, 未同定 VOCs の OH 反応性への寄与を今後見積もる必要がある.

図4よりイソプレンの放出に光量や温度がかかわることが示されたため, これらの関係性についてさらに解析を行った. 植物からのイソプレンの放出は Guenther らによる光量および温度への依存性を考慮した G93 モデル⁽²⁸⁾ が報告されている. G93 モデルは経験モデルであり, イソプレンの放出量は以下の式で表される.

$$I = I_s \cdot C_L \cdot C_T \quad (11)$$

ここで I は葉温 T (K), 光合成有効光放射 (photosynthetically

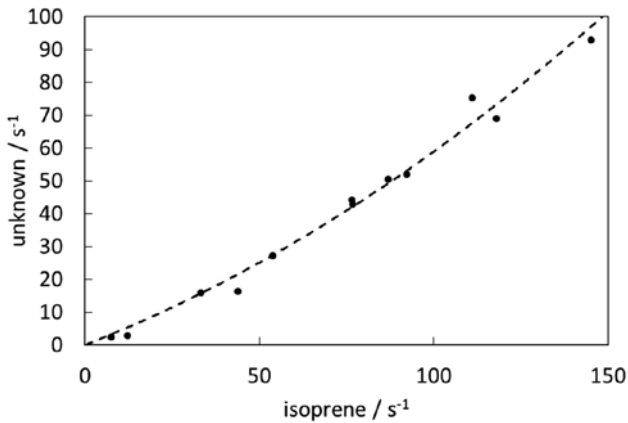


図5. 未知OH反応性とイソプレンのOH反応性との相関

active radiation, PAR) L ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) のときのイソプレンの放出速度であり, I_s は標準条件 (葉温 30°C , PAR flux $1000 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) における基礎放出量, C_L と C_T は光量および温度における放出速度の補正係数である. C_L は以下の式で表される.

$$C_L = \frac{\alpha c_{L1} L}{\sqrt{1 + \alpha^2 L^2}} \quad (12)$$

ここで $\alpha (=0.0027)$ と $c_{L1} (=1.066)$ は経験的な定数である. また C_T は

$$C_T = \frac{\exp \frac{c_{T1}(T - T_S)}{RT_S T}}{1 + \exp \frac{c_{T2}(T - T_M)}{RT_S T}} \quad (13)$$

で表される. R は気体定数 ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) であり, $c_{T1} (=95,000 \text{ J mol}^{-1})$, $c_{T2} (=230,000 \text{ J mol}^{-1})$, $T_M (=314 \text{ K})$ は経験的な定数である.

G93モデルに則り本実験におけるイソプレン濃度と $I_s * C_L * C_T$ の値を図6, 7に示す. なお2つのランプが点灯していた8時から18時のデータを用い, I_s は14時から15時においてイソプレン放出量と $I_s * C_L * C_T$ の値が一致するように定めた.

イソプレン濃度は $C_L * C_T$ が最大値を示してからやや遅れて最大値を示している. G93モデルはモミジバフウ, ユーカリ, アスペン, ムクナの測定に基づいた経験的モデルであるが, 測定結果よりはコナラはG93モデルには当てはまらず, 新たなモデルを構築する必要がある.

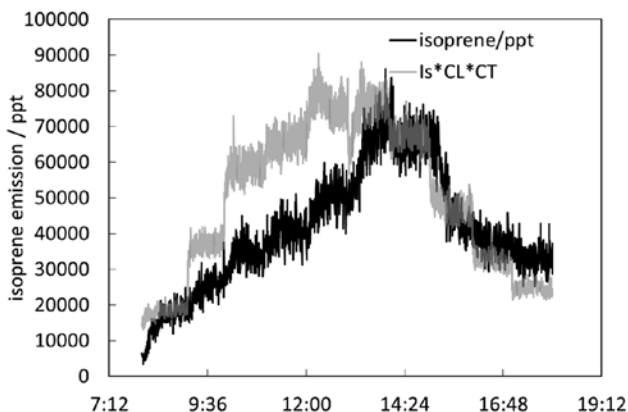


図6. G93モデルにおける $I_s * C_L * C_T$ とイソプレン濃度

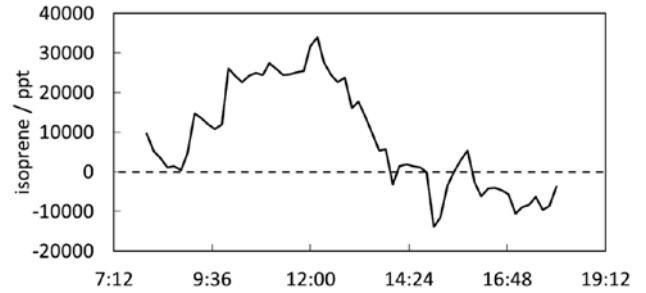


図7. G93モデルにおける $I_s * C_L * C_T$ とイソプレン濃度との残差

図4において, 温度の最大値とイソプレン濃度の最大値はよい一致を示している. 一方光量の最大値は12時とイソプレン濃度の最大値より2時間ほど早い.

ここで, 8時以降での本実験条件である $\text{PAR} > 100 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ において C_L がすでに飽和していると仮定して C_L がすでに L に対して飽和していると仮定して $C_L = c_{L1} = 1.066$ とし, 本実験でのイソプレン放出量と $I_s * C_L * C_T$ が一致するように c_{T1} を変えた際の値を図8, 9に示す. なお $c_{T1} = 200,000 \text{ J mol}^{-1}$ とした.

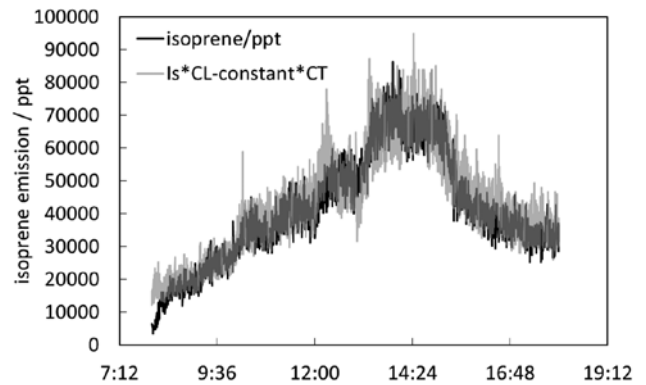


図8. G93モデルにおける $I_s * C_L * C_T$ ($C_L = 1.066$, $c_{T1} = 200,000 \text{ J mol}^{-1}$ とした場合) とイソプレン濃度

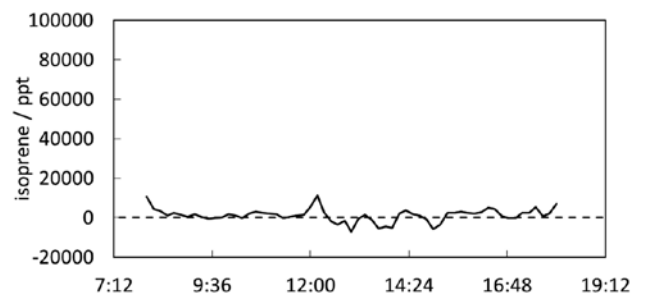


図9. G93モデルにおける $I_s * C_L * C_T$ ($C_L = 1$, $c_{T1} = 200,000 \text{ J mol}^{-1}$ とした場合) とイソプレン濃度との残差

この図から, 14時から15時においてイソプレン濃度と $I_s * C_L * C_T$ の値が一致するように I_s を定めた場合, c_{T1} を変えてG93モデルを補正しなおすと8時から18時においてもイソプレン放出量と $I_s * C_L * C_T$ はよく一致した. このことから, コナラのイソプレン放出に関してG93モデルは正確とは言えず, C_L , C_T 共に係数を変えたり他の近似式を検討したりする必要があると思われる.

G93モデルは植物から放出されるVOCsの濃度の見積もりに使用されているが, 本研究の結果はG93モデルが植物種によっては当てはまらないことを示しており, 植物からのVOCs放出量の再調査の必要性を示している.

結論

日本における優勢樹種の1つであるコナラから放出される個々のVOCs濃度を測定して、OH反応性測定法の結果と比較することで未知のVOCsの放出を調査した。測定の結果、未知のOH反応性が1割から4割存在することが判明した。この結果より、コナラからまだ同定されていない未知のVOCsが放出されていることが分かった。また、コナラからのイソプレン放出はG93モデルには従わず、光量よりも温度への依存が強いことが示唆された。

コナラは日本における優勢樹種であり、またイソプレンを主要な放出源であることが報告されている。本研究結果はこれまでのコナラからのイソプレンを含むVOC放出データが不十分であることを示しており、より正確なオゾン生成ポテンシャルなど大気質モデルの構築のためVOCs放出の再調査が期待される。

謝辞

本研究を進める上で、ELCAS事務局の皆様、京都大学梶井研究室の他のメンバーにお世話になりました。ありがとうございました。

参考文献

1. 秋元肇他編. 対流圏大気の化学と地球環境. pp. 89. 学会出版センター, 東京. (2002).
2. 田島洋介, 加藤俊吾, Jeeranut Suthawaree, 梶井克純. 東京郊外での多成分揮発性有機化合物の長期測定とOH反応性及びオゾン生成ポテンシャルによる大気質調査. 大気環境学会誌 45: 56–65. (2010).
3. Nakashima, Y., S. Kato, J. Greenberg, P. Harley, T. Karl, A. Turnipseed, E. Apel, A. Guenther, J. Smith & Y. Kajii. Total OH reactivity measurements in ambient air in a southern Rocky mountain ponderosa pine forest during BEACHON-SRM08 summer campaign. Atmos. Environ. 85: 1–8 (2014).
4. Wolfe, G. M., C. Cantrell, S. Kim, R. L. Mauldin III, T. Karl, P. Harley, A. Turnipseed, W. Zheng, F. Flocke, E. Apel, R. S. Hornbrook, S. R. Hall, K. Ullmann, S. B. Henry, J. P. DiGangi, E. S. Boyle, L. Kaser, R. Schnitzhofer, A. Hansel, M. Graus, Y. Nakashima, Y. Kajii, A. Guenther & F. N. Keutsch. Missing peroxy radical sources within a summertime ponderosa pine forest. Atmos. Chem. Phys. 14: 4715–4732. (2014).
5. Ramasamy, S., A. Ida, C. Jones, S. Kato, H. Tsurumaru, I. Kishimoto, S. Kawasaki, Y. Sadanaga, Y. Nakashima, T. Nakayama, Y. Matsumi, M. Mochida, S. Kagami, Y. Deng, S. Ogawa, K. Kawana, Y. Kajii. Total OH reactivity measurement in a BVOC dominated temperate forest during a summer campaign. Atmos. Environ. 131: 41–54. (2016).
6. 山崎昌平, Amedro Damien Jean Emile, Charlotte Jones, 中嶋吉弘, 加藤俊吾, 梶井克純. 北米産針葉樹から放出されるVOCsの化学分析とOH反応性測定. 大気環境学会誌 47: 9–17. (2012).
7. Kim, S., A. Guenther, T. Karl & J. Greenberg. Contributions of primary and secondary biogenic VOC to total OH reactivity during the CABINEX (Community Atmosphere-Biosphere Interactions Experiments)-09 field campaign. Atmos. Chem. Phys. 11: 8613–8623. (2011).
8. Matsunaga, S., S. Niwa, T. Mochizuki, A. Tani, D. Kusumoto, Y. Utsumi, T. Enoki & T. Hiura. Seasonal variation in basal emission rates and composition of mono- and sesquiterpenes emitted from dominant conifers in Japan. Atmos. Environ. 69: 124–130. (2013).
9. Nolscher, A. C., E. Bourtsoukidis, B. Bonn, J. Kesselmeier, J. Lelieveld & J. Williams. Seasonal measurements of total OH reactivity emission rates from Norway spruce in 2011. Biogeosciences 10: 4241–4257. (2013).
10. 井田明, 岡島美咲, 岸本伊織, 呉偉嘉, Ramasamy Sathiyamurthi, 中嶋吉弘, 加藤俊吾, 茶谷聡, 横内陽子, 奥村智恵, 梶井克純. スギから放出される揮発性有機化合物のOH反応性測定および化学分析. 大気環境学会誌 51: 132–143. (2016).
11. Goldstein, A. H. & I. E. Galbally. Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth's Atmosphere. Environ. Sci. Technol. 41: 1514–1521. (2007).
12. Sadanaga, Y., A. Yoshino, K. Watanabe, A. Yoshioka, Y. Wakazono, Y. Kanaya & Y. Kajii. Development of a measurement system of OH reactivity in the atmosphere by using laser-induced pump and probe technique. Rev. Sci. Instrum. 75 (8): 2648–2655. (2004).
13. Sadanaga, Y., A. Yoshino, S. Kato & Y. Kajii. Measurements of OH reactivity and photochemical ozone production in the urban atmosphere. Environ. Sci. Technol. 39: 8847–8852. (2005).
14. 梶井克純, 吉野彩子, 渡邊敬祐, 定永靖宗, 松本淳, 西田哲, 加藤俊吾. 都市郊外地域のオキシダント生成能の評価. 大気環境学会誌 41 (5): 259–267. (2006).
15. Yoshino, A., Y. Nakashima, K. Miyazaki, S. Kato, J. Suthawaree, N. Shimo, S. Matsunaga, S. Chatani, E. Apel, J. Greenberg, A. Guenther, H. Ueno, H. Sasaki, J. Hoshi, H. Yokota, K. Ishii & Y. Kajii. Air quality diagnosis from comprehensive observations of total OH reactivity and reactive trace species in urban central Tokyo. Atmos. Environ. 49: 51–59. (2012).
16. Kitao, M., M. Komatsu, K. Yazaki, S. Kitaoka & H. Tobita. Growth overcompensation against O₃ exposure in two Japanese oak species, *Quercus mongolica* var. *crispula* and *Quercus serrata*, grown under elevated CO₂. Environ. Pollut. 206: 133–141. (2015).
17. 環境庁自然保護局編. 第4回自然環境保全基礎調査植生調査報告書. 環境省生物多様性センター, <<http://www.biodic.go.jp/reports/4-01/y00b.html>>. (1996).
18. Okumura, M., A. Tani, Y. Kominami, S. Takashashi, Y. Kosugi, T. Miyama & S. Tohno. Isoprene emission characteristics of *Quercus serrata* in a deciduous broad-leaved forest. J. Agric. Meteorol. 64: 49–60. (2008).
19. Tani, A. & Y. Kawawata. Isoprene emission from the major native *Quercus* spp. in Japan. Atmos. Environ. 42: 4540–4550. (2008).
20. Bao, H., A. Kondo, A. Kaga, M. Tada, K. Sakaguti, Y. Inoue, Y. Shimoda, D. Narumi & T. Machimura. Biogenic volatile organic compound emission potential of forests and paddy fields in the Kinki region of Japan. Environ. Res. 106: 156–169. (2008).
21. Kato, S. & Y. Kajii. Measurement of Volatile Organic Carbons by Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry. J. Vac. Soc. Jpn. 47: 600–605. (2003).
22. Nakashima, Y., S. Kato, J. Greenberg, P. Harley, T. Karl, A. Turnipseed, E. Apel, A. Guenther, J. Smith & Y. Kajii. Total

- OH reactivity measurements in ambient air in a southern Rocky mountain ponderosa pine forest during BEACHON-SRM08 summer campaign, *Atmos. Environ.* 85: 1–8. (2014)
23. Seco, R., J. Peñuelas & I. Filella. Short-chain oxygenated VOCs: Emission and uptake by plants and atmospheric sources, sinks, and concentrations. *Atmos. Environ.* 41: 2477–2499. (2007).
 24. Heiden, A. C., K. Kobel, M. Komenda, R. Koppmann & M. Shao. Toluene Emissions from Plants. *Geophys. Res. Lett.* 26: 1283–1286. (1999).
 25. White, M. L., R. S. Russo, Y. Zhou, J. L. Ambrose, K. Haase, E. K. Frinak, R. K. Varner, O. W. Wingenter, H. Mao, R. Talbot & B. C. Sive. Are biogenic emissions a significant source of summertime atmospheric toluene in the rural Northeastern United States? *Atmos. Chem. Phys.* 9: 81–92. (2009).
 26. Nakashima, Y., S. Kato, J. Greenberg, P. Harley, T. Karl, A. Turnipseed, E. Apel, A. Guenther, J. Smith & Y. Kajii. Total OH reactivity measurements in ambient air in a southern Rocky mountain ponderosa pine forest during BEACHON-SRM08 summer campaign. *Atmos. Environ.* 85: 1–8. (2014).
 27. Hess W. P. & F. P. Tully. Catalytic conversion of alcohols to alkenes by OH. *Chem. Phys. Lett.* 152: 183–189. (1988).
 28. Guenther, A. B., P. R. Zimmerman & P. C. Harley. Isoprene and Monoterpene Emission Rate Variability: Model Evaluations and Sensitivity Analyses. *J. Geophys. Res.* 98 (D7): 12,609–12,617. (1993).

sions from plants, including *Quercus serrata*, is lacking. We propose that VOC emissions be reexamined in order to improve air quality models, ozone formation potential, and other applications that depend on emissions data.

Key words: Tropospheric ozone, Biogenic VOCs, OH reactivity, Laser spectroscopy

Comprehensive Determination of Volatile Organic Compounds Emitted from Konara (*Quercus serrata*)

YUYA HIGAKI¹, KENSUKE ITO², TOMIHIDE FUJII³,
 IORI KISHIMOTO², YOUSUKE SAKAMOTO^{2,3,4} &
 YOSHIZUMI KAJII^{2,3,4,5*}

¹Kyoto Municipal Horikawa Senior High School, ²Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University, ³Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University, ⁴Faculty of Integrated Human Studies, Kyoto University, ⁵National Institute for Environmental Studies

Abstract

Using proton transfer reaction–mass spectrometry and laser spectrometry, we have measured the concentration and the total OH reactivity of volatile organic compounds (VOCs) emitted from *Quercus serrata*, a dominant tree species in Japan, placed in a plant chamber with artificially generated diurnal variation of temperature and light intensity. We determined that isoprene was the dominant species. Isoprene emission from *Quercus serrata* has been thought to not conform to the typically used G93 emission model. The total OH reactivity we measured was comparable to that calculated using VOC concentrations, and we estimated the OH reactivity originating from unknown VOCs. Unknown VOCs showed strong correlation with isoprene emission. These results suggest that our understanding of VOC emis-

*Correspondence Researcher: Kajii.yoshizumi.7e@kyoto-u.ac.jp