

光応答するコナラ起源VOCの放出特性について

近藤和貴¹, 田中志整², 竹村真莉奈³, 坂本陽介^{2,3,4}, 梶井克純^{2,3,4,5*}

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

わが国の優勢樹種であるコナラから放出されるVOCs(揮発性有機化合物)濃度をPTR-MS(陽子移動反応質量分析計)により測定した。これまでの研究からコナラからのイソプレン放出は既存のモデルには従わないことが示唆されている。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、VOC放出挙動についての調査を行った。温度および光強度を制御してコナラ由来のVOCの中でも主にイソプレンに着目し測定した結果、イソプレンの放出挙動には2種類存在する可能性が示唆され、これらの放出挙動について調査しモデル構築を試みた。モデル構築の結果、放出挙動については実測と近い挙動が得られたが放出量に関しては今後情報を集める必要があると考えられる。

重要語句: 対流圏オゾン, 植物起源VOC, イソプレン, PTR-MS

序論

地表面から約10 kmまでの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⁽²⁾、地球温暖化の原因の1つになっている。オゾンは揮発性有機化合物(VOCs)と窒素酸化物(NOx)の光化学反応を通じて、大気中で生成する。VOCsは主に人為起源VOCsと植物起源VOCsに分けられる。人為起源VOCs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、植物起源VOCsは森林などから放出される。多くの人為起源VOCsが産業の発展とともに排出された。その後、人為起源VOCの削減に向けた取り組みによって先進国では人為起源VOCは著しく削減が進んだ。それに伴い、人為起源VOCsに対し植物起源VOCの相対的な重要性が増加し、現在では植物起源VOCs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。植物起源

VOC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。

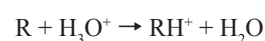
VOCsの1種であるイソプレンの放出は一般に広葉樹からによるものが多いことが知られている。植物由来のイソプレンは葉の色素体で生成され、葉から放出される。イソプレンの放出は光の強度に強く依存するほか、葉の温度にも依存する⁽¹¹⁾。これらの環境要因とイソプレン放出の関係を表した放出アルゴリズム⁽¹²⁾がこれまで提案されており、イソプレンの放出予測モデルとして使用されてきた。今回研究で用いたコナラ(*Quercus serrata*)はブナ目ブナ科コナラ属の落葉広葉樹で、東アジアに広範囲に分布しており日本においては優勢樹種の一つである^(13, 14)。コナラはVOCsの一つであるイソプレンの大きな放出源であることが報告されている⁽¹⁵⁻¹⁷⁾。しかしながら従来のモデルのイソプレン放出アルゴリズムを構築するために測定された樹木にコナラは含まれておらず、実際これまでの研究で測定した実測のイソプレン放出量を従来のモデルで説明することができなかった⁽¹⁸⁾。そこで本研究では、コナラから放出される個々のVOCsの中から特にイソプレンに着目し、その放出特性から独自のイソプレン放出モデル構築を試みた。

実験

1. VOCsの濃度測定

個々のVOCの濃度測定には陽子移動反応質量分析計(PTR-MS)を用いた。PTR-MSはProton Transfer Reaction – Mass Spectrometryの略で高い時間分解能でVOCsを測定することができる装置である。概要を図1に示す。

PTR-MSは主に3つの要素からなりここでは概要について簡単に説明する。ion sourceではタンク内の純水をホローカソード放電によってイオン化させることでH₃O⁺を生成する。次に生成したH₃O⁺はReaction Chamber内に導入される。具体的には、試料大気成分の陽子親和力がH₃O⁺よりも高い場合に、試料大気は以下の式に示した陽子移動反応によってイオン化される。



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

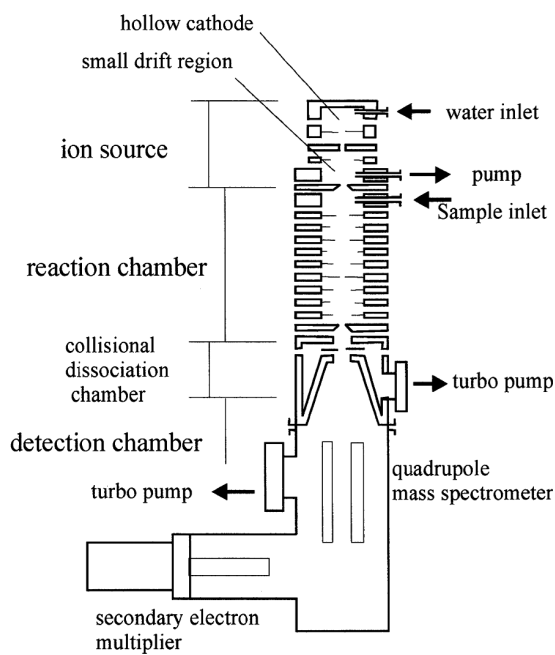


図1. PTR-MSの概要図

ここでRは試料ガスに含まれるVOCsである。陽子移動反応の後detection chamber内の質量分析計で測定することによってVOCsを検出する。PTR-MSの長所としては指定した質量数のVOCsを検出することが可能で、一つのVOCに対し測定時間が約1秒と時間分解能が高い点である。今回の測定ではPTR-MSを用いることで実時間に近い状態でのイソプレン測定を行った。

3. VOCs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、印加電圧を調整することおよび植物までの照射距離を変化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を設置し、その横にはサーキュレーターを設置することにより植物チャンバー内部の温度に差が出ないように調節した。コナラのテフロンバッグへの密封は実験を行う1日前に行い、約1日間放置することでVOCsの放出量を安定させてから行った。コナラを密封したテフロンバッグに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VOC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）を通じてポンプで引き、そこからPTR-MSに0.5 L min⁻¹で導入した。実験は光量を制御し温度を常時30°C前後、清浄空気は湿度が15%程度に常時制御された環境下で行った。テフロンバッグ内にはK熱電対を設置し温度を常時観測した。バッグ内の空気はよく混合されているとみなした。また、植物チャンバー内には光合成量測定装置（LI-250A, LI-OCR）を設置した。コナラ枝葉部の全

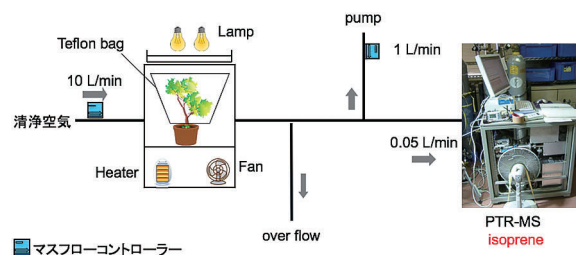


図2. 実験概要図

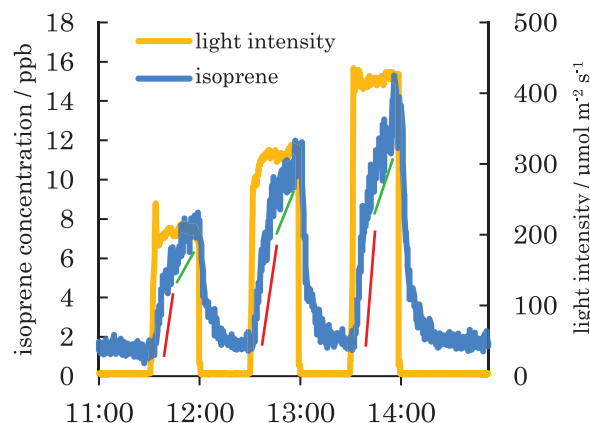


図3. PTR-MSで測定したコナラから放出されたイソプレン挙動

高は約40 cmであり、この半分の高さに相当する位置に光合成量測定装置を設置し光量を測定した。最終的な光量は光合成量測定装置の値が示した際の電圧値を記録し、補正することで光量を決定した。

結果と考察

コナラに異なる強さの光を30分間照射し、その際放出されるイソプレンをPTR-MSで測定した。その結果イソプレンの放出は光の強さに伴って増加した。図3にPTR-MSで観測されたコナラから放出されたイソプレン量を示す。

イソプレン放出の様子からイソプレンの放出には光照射後すぐに数分間起こる「速く放出される部分」（図3赤線）とそれ以降にみられる「遅く放出される部分」（図3緑線）という2つの放出挙動が見つかった。実際、イソプレンの合成経路は葉内において複数あることがわかっており⁽¹⁹⁾、本実験で得られた放出挙動はイソプレンの合成経路の違いを反映している可能性が示唆された。本研究では得られた放出挙動を考慮したうえで新たなイソプレン放出モデルの作成を試みた。

コナラの葉内でのイソプレンの合成は前駆体から一次反動的に合成されていると考え、今回作成したイソプレン放出モデルは一次速度式をもとに作成した。

イソプレンの前駆体Aからのイソプレン合成は以下のように表すことができる



このとき、前駆体Aの時間変化はAの速度定数 k を用いて表すことができ、

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (2)$$

この式を変換していくと

$$[A] = [A_0] \times e^{-kt} \quad (3)$$

と表すことができる。このとき $[A_0]$ はAの初期濃度、 t は経過時間 (min) である。最終的に前駆体Aがイソプレンになると仮定すると [isoprene] は以下の式で表すことができる。

$$[\text{isoprene}] = [A_0] - [A] \quad (4)$$

$$[\text{isoprene}] = [A_0](1 - e^{-kt}) \quad (5)$$

本研究ではイソプレンの放出は「速い放出」と「遅い放出」の2種類あると考えているためそれぞれに前駆体AおよびBがあると考え、モデル式 $[I_{\text{model}}]$ は以下のように表した。

$$[I_{\text{model}}] = [A_0](1 - e^{-k_1 t}) + [B_0](1 - e^{-k_2 t}) \quad (6)$$

上記の式を用いて今回はイソプレン放出モデル式の作成を試みた。

図1の光を照射した際のイソプレン量をプロットしたものを図4に示す。またこの際、式(6)に従い、最小二乗法を用いもっとも実測値に近づくように曲線回帰したものを示す。

曲線回帰によってモデル式をそれぞれ作成した結果、実測のイソプレンと近い放出挙動を再現することができた。図4より得られた曲線回帰によるモデル式の作成から得られた係数の値を表1に示す。

表の結果から光強度の増加に伴って $[A_0]$ および $[B_0]$ の数値も増加していると考え、光強度と $[A_0]$ および $[B_0]$ の値に関してグラフを作成した(図5)。しかし k の値に関しては強い光依存性は見られなかった。

図5の光強度は30分間の光強度の平均値を示している。図より得られた $[A_0]$ および $[B_0]$ の値は光強度との良い相関がみられたことから $[A_0]$ および $[B_0]$ は照射した光強度に依存していると考えた。その結果、グラフの傾きから $[A_0]$ および $[B_0]$ の値は以下のように決定した。

$$[A_0] = 0.0178 \times L$$

$$[B_0] = 0.013 \times L$$

(L : light intensity)

モデル式の作成にあたり、 k_1 、 k_2 の値は今回もっとも光照射が安定していた13:30～14:00の光照射の際の k_1 、 k_2 の値を採用し、モデル式を以下のように決定づけた。

$$[I_{\text{model}}] = 0.0178 \times L(1 - e^{-0.14t}) + 0.013 \times L(1 - e^{-0.09t})$$

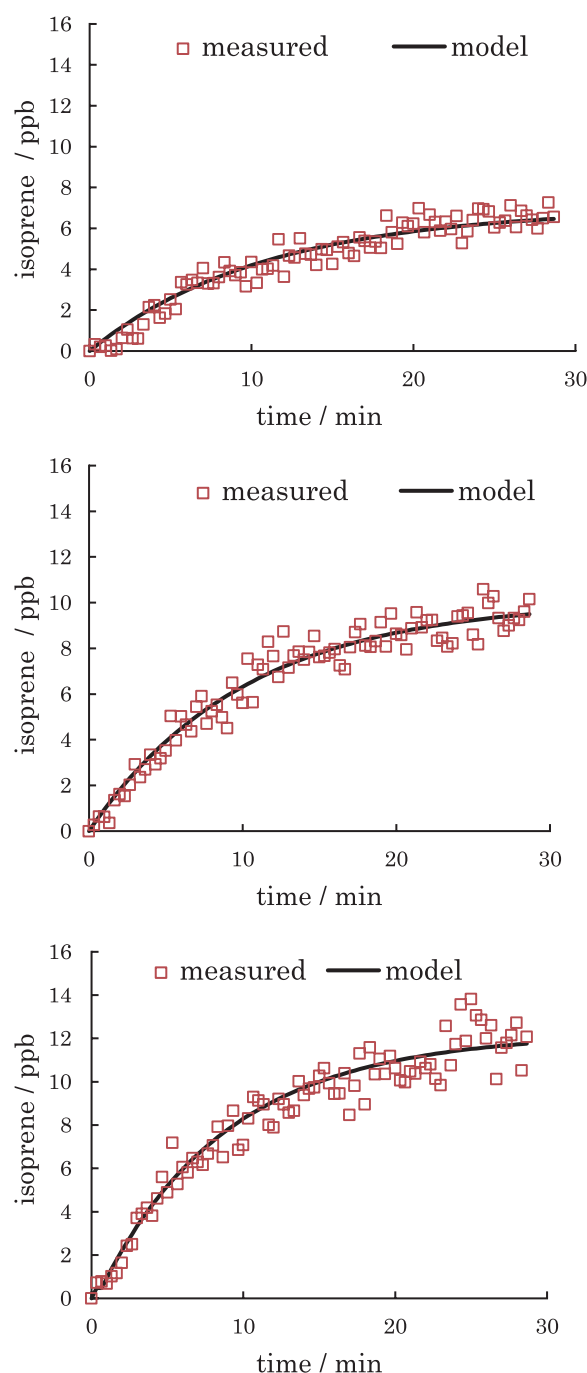


図4. 図1のイソプレン放出量のプロット図とモデル式によって曲線回帰した結果(上から11:30～12:00, 12:30～13:00, 13:30～14:00に測定したもの)

表1. 曲線回帰によって得られたモデル式の係数の値

	$[A_0]$	$[B_0]$	k_1	k_2
①	4.1	2.9	0.08	0.11
②	5.8	4.3	0.1	0.098
③	7.1	5.2	0.14	0.09

ここから一日の光変化を模擬的に再現した環境下で、コナラから発生する、イソプレンの放出量を測定し、今回作成したモデルを適用し、実測値と比較した。

観測の結果、実測のイソプレンの放出のピークは光強度と同じタイミングでは現れず、すこし遅れたところで現れた。これはイソプレンの遅い立ち上がり起因する

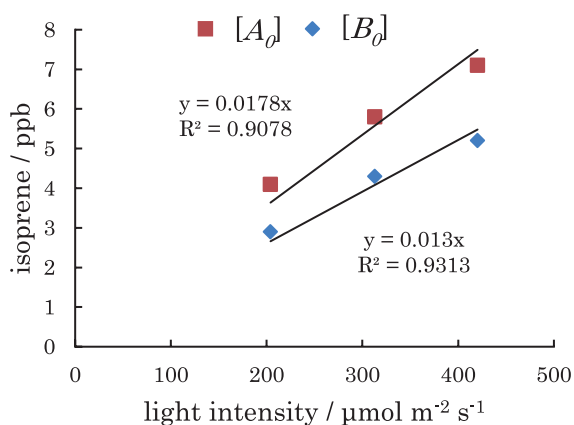


図5. 光強度に対する切片からのイソプレン増加量

ためと考えられる。またモデル適用の結果、作成したモデルではイソプレンの放出量を再現することはできなかったため今回はモデル値を3.3倍することで近づけた。また放出挙動については実測とモデル間で近い結果が得られた。今回モデル作成のために行った実験では光照射が30分であったのに対し、日変化では11:00～13:00の間ほぼ一定の光を照射した間も遅い立ち上がりの増加がみられたため、今後光照射の時間を長くし、遅い立ち上がりがどれだけ継続するのかを考慮することでモデルの改善が見込まれる。また、個体差や季節性なども考慮するために今後さらに情報を蓄積してモデルの改善をしていく必要があると考えられる。

結論

東アジアや日本における優勢樹種の1つであるコナラをテフロンバッグで梱包し、PTR-MSを用いてVOCsの測定を行った。さらにコナラから放出されるVOCsの中でも高い放出率を占めるイソプレンの放出挙動に着目し、実験を行った。測定の結果、コナラからのイソプレンの放出には「速い放出」と「遅い放出」の2種類存在し、その放出量は光強度に依存していることが示された。実際、イソプレンの合成経路は複数あるといわれており⁽¹⁹⁾、模式図を図7に示す。

また速い放出は、弱い光を照射したときにも見られたことから、今回得られた放出挙動から2種類の放出挙動を足し合わせたモデルの作成を試みた。作成したモデルを日変化に適用した結果、放出挙動は近いものが得られた。しかし放出量自体の再現はできなかった。モデル値と実測値との放出量の差は落葉するまでの間の葉の成長に起因していると考えられる。また同じ個体でも1年ごとに放出量に差が生じた要因として毎年新しい葉がつくことや今回測定を行ったコナラの樹齢が若かったことが考えられる。本実験での光強度は光合成有効光量子束密度を採用しており、光合成に有効な波長域での光量子を数えることによって評価している。光合成量は吸収される光量子の数に依存するため実験日や光強度の増減によっ

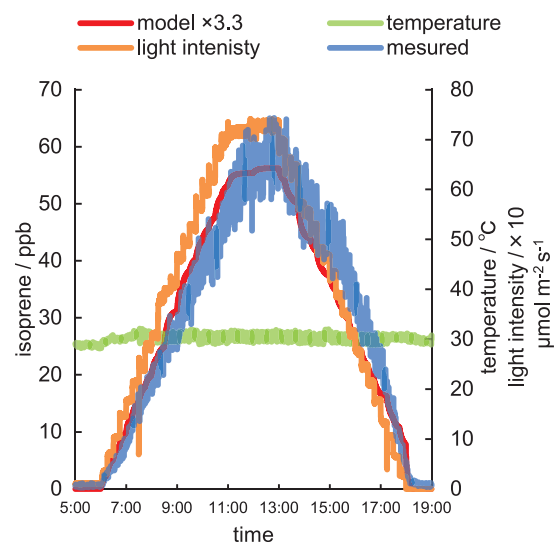
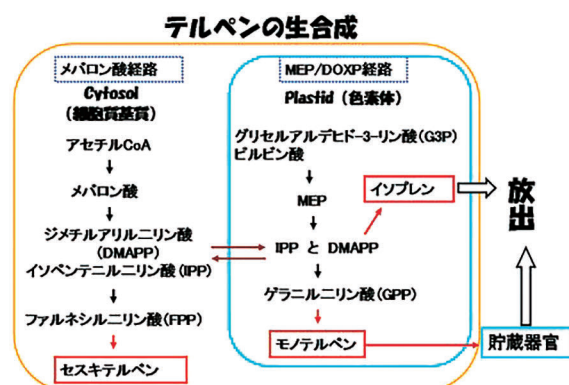


図6. 日変化におけるイソプレン放出量とモデル適用の結果

図7. 植物内のイソプレン合成経路⁽¹⁹⁾

て生じる照射光の波長の変化は光合成には影響がないと考えられる。しかし植物体内のイソプレンの合成経路が光合成以外にも影響するのであれば波長の変化によって放出量も変化するとも考えられるため今後、植物の物質合成経路の情報も必要になると考えられる。

イソプレンの放出挙動を2種類に分けて説明しようとしているのは我々の知る限り初めてである。しかし、コナラからのイソプレン放出は未だ解明途上にある。今後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にも季節性や個体差なども考慮した研究を行い、情報を蓄積していきより正確なモデルを形成していく必要があると考えられる。

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方にお世話になりました。厚く感謝申し上げます。

参考文献

1. 小川和雄. 光化学オキシダントの植物への影響. 地球

- 環境研究, 9: 109-110. (2007).
2. H. Akimoto, K. Kawamura, T. Nakazawa, et al. 対流圏大気の化学と地球環境. 学会出版センター, 89-97. (2002).
 3. A. Guenther, J. Smith, Y. Kajii et al. 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. Y. Kajii, A. Guenther, F. N. Keutsch, et al. Missing peroxy radical sources within a summertime ponderosa pine forest. *Atmos. Chem. Phys.*, 14: 4715-4732. (2014).
 5. S. Ogawa, K. Kawana, Y. Kajii, et al. Total OH reactivity measurement in a BVOC dominated temperate forest during a summer campaign. *Atmospheric Environment*, 131: 41-54. (2016).
 6. 中嶋吉弘, 加藤俊吾, 梶井克純, ほか. 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. A. Guenther, T. Karl, J. Greenberg, et al. 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. Y. Utsumi, T. Enoki, T. Hiura, et al. 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. J. Kesselmeier, J. Lelieveld, J. Williams, et al. Seasonal measurements of total OH reactivity emission rates from Norway spruce in 2011. *Biogeosciences*, 10: 4241-4257. (2013).
 10. 横内陽子, 奥村智憲, 梶井克純, ほか. 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. E.L. Singsaas, T.D. Sharkey. The effects of high temperature on isoprene synthesis in oak leaves. *Plant, cell & Environment*, 23: 751-757. (2000).
 12. Guenther et al. Isoprene and Monoterpene Emission Rate Variability—Observations with Eucalyptus and Emission Rate Algorithm Development. (1991).
 13. K. Yazaki, S. Kitaoka, H. Tobita, et al. 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).
 14. 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).
 15. Y. Kosugi, T. Miyama, S. Tohno, et al. Isoprene emission characteristics of *Quercus serrata* in a deciduous broad-leaved forest. *J. Agric. Meteorol.*, 64: 49-60. (2008).
 16. A. Tani, Y. Kawawatab, Isoprene emission from the major native *Quercus* spp. in Japan, *Atmos. Environ.*, 42: 4540-4550. (2008).
 17. Y. Shimoda, D. Narumi, T. Machimura, et al. Biogenic volatile organic compound emission potential of forests and paddy fields in the Kinki region of Japan. *Environ. Res.*, 106: 156-169. (2008).
 18. K. Iori., 日本の優勢樹種から放出される揮発性有機化合物の包括的な評価・化学分析と OH 反応性. 京都大学学位論文, (2017).
 19. T. Akira. Isoprene and Monoterpene emissions from plants. *Low Temperature Science.*, 68: 35-39. (2010).

VOC emission characteristics responds to light that emitted by *Konara (Quercus serrata)*

KAZUKI KONDO¹, SHISEI TANAKA², MARINA TAKEMURA³,
YOUSUKE SAKAMOTO^{2,3,4} & YOSHIZUMI KAJII^{2,3,4,5*}

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

Abstract

VOCs (Volatile Organic Compounds) emitted from *Quercus serrata*, a dominant tree species in Japan, were analyzed using a proton-transfer-mass spectrometry (PTR-MS). Previous studies suggested that isoprene—predominant VOCs released from *Quercus serrata*—does not follow the current model, and we investigated the VOC release behavior in order to construct an air quality model for the prediction of accurate ozone generation potential. We measured the emission of isoprene, a representative VOC emitted from *Quercus serrata*, under the control of temperature and light intensity. As a result, there were two kinds of isoprene release mechanisms, and we investigated their processes and we tried to construct a release model. In the models we established, a relative variation of the calculated isoprene emission was similar to that measured, but absolute values of the calculated isoprene emission was not in agreement with those observed. We concluded that it was necessary to obtain more information on isoprene emission from *Quercus serrata*.

Key words: Tropospheric ozone, biogenic VOC, isoprene, PTR-MS

*Corresponding Researcher: kajii.yoshizumi.7e@kyoto-u.ac.jp