

Comprehensive Evaluation of Volatile Organic Compounds Emitted from *Akamatsu* (*Pinus densiflora*) by Chemical Analysis and OH Reactivity Measurements

アカマツ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 反応性測定—

MIHO SHIBATA¹, TOMIHIDE FUJII², IORI KISHIMOTO³, HIROSHI TSURUMARU⁴
YOSUKE SAKAMOTO^{2,3,4} & YOSHIZUMI KAJII^{2,3,4,5*}

柴田美穂¹, 藤井富秀², 岸本伊織³, 鶴丸央⁴, 坂本陽介^{2, 3, 4}, 梶井克純^{2, 3, 4, 5*}

¹ Tokyo Metropolitan Toyama High School, 3-19-1 Toyama, Shinjuku-ku, Tokyo 162-0052, Japan

² Faculty of Integrated Human Studies, Kyoto University, Yoshida-nihonmatsu-cho, Sakyo-ku, Kyoto, Kyoto 606-8501, Japan

³ Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University, Yoshida-nihonmatsu-cho, Sakyo-ku, Kyoto, Kyoto 606-8501, Japan

⁴ Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University, Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto, Kyoto 606-8501, Japan

⁵ National Institute for Environmental Studies, 16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506, Japan

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

¹ 東京都立戸山高等学校 (〒162-0052 東京都新宿区戸山3-19-1)

² 京都大学総合人間学部 (〒606-8501 京都府京都市左京区吉田二本松町)

³ 京都大学大学院人間・環境学研究科 (〒606-8501 京都府京都市左京区吉田二本松町)

⁴ 京都大学大学院地球環境学 (〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)

⁵ 国立環境研究所地域環境研究センター (〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2)

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

Abstract

Volatile organic compounds (VOCs) emitted from *Akamatsu* (*Pinus densiflora*) or Japanese red pine, the predominant conifer species found in Japan, were measured by gas chromatography with flame ionization detection (GC-FID). Eleven chromatographic peaks were obtained and assigned by standard samples except the biggest peak called X1. Based on various considerations, X1 was assigned as the peak of β -phellandrene. The total OH reactivity was also measured by a laser flash pump-probe technique at the same time as the GC analysis. The experiments were performed under a daily cycle simulated by controlling temperature and light intensity. A comparison between the expected OH reactivity calculated from the GC measurements and the measured OH reactivity revealed the existence of undetermined VOCs accounting for about 40% of the total OH reactivity. The unaccounted-for reactivity did not show any positive correlation with predominant monoterpenes detected from *Akamatsu*.

Key words: Tropospheric ozone, Biogenic volatile organic compound, *Pinus densiflora*, OH reactivity, Laser spectroscopy

要旨

我国の優勢樹種であるアカマツから放出される VOC 濃度を GC-FID により測定した。11 のピークのうちの未同定であった X1 を β -phellandrene と同定した。VOC 測定と同時にレーザー分光法による総 OH 反応性を測定した。温度および光強度を制御して日サイクルを模擬的に作り出し VOC および OH 反応性を測定した。個々の VOC 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。その結果、4 割の未知 VOC の存在が明らかとなった。未知 VOC は観測されたいずれのモノテルペン類とも相関が低かった。

重要語句: 対流圏オゾン、植物起源 VOC、アカマツ、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 (光化学オゾン) 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。光化学オゾンは揮発性有機化合物 (VOC) 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。VOC は主に人為起源 VOC と植物起源 VOC に分けられる。人為起源 VOC 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 VOC は森林などから放出される。多くの人為起源 VOC 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、今までは無視できる量であった植物起源 VOC の相対的重要性が増加し、現在では植物起源 VOC 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^{1,2}や単一植物から放出される VOC³⁻⁶など数多く報告されている。

VOC は数百から数千種類存在すると考えられており⁷、網羅

的に VOC 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 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 VOC）の定量的な評価を進めてきた⁸。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⁹⁻¹¹。現在、この未知反応性の重要な原因の 1 つとして、未知の植物起源 VOC の寄与が考えられている。

北米産針葉樹（カナダトウヒ）から放出される VOC を 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³。その結果、単一植物からも大量の未知 VOC 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 VOC は、GC-FID などで検出できない VOC（未計測 VOC）と GC-FID などで検出できるが同定できない VOC（未同定 VOC）を表している。

単一植物の中でも、アカマツは日本に広範囲に分布しており、街路樹や盆栽などに多く利用されている優勢樹種である。アカマツから放出される VOC についてもいくつか研究が報告されているが¹²⁻¹⁴、報告されている VOC が実際に OH 反応性としてどの程度実測される OH 反応性を説明できるかを検証した観測は未だ行われていない。そこで本研究では、アカマツから放出される個々の VOC 濃度を測定し、OH 反応性測定法と比較することで未知の VOC の放出を調査した。

実験

1. OH 反応性測定法

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⁸。

OH は反応性が非常に高くほとんどの VOC と反応する。そのため、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 反応性を評価することが出来る。

OH と VOC の反応は以下の式で表される。



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

$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = \sum k_{\text{OH}+\text{VOC}}[\text{VOC}][\text{OH}] \quad (2)$$

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。

$$[\text{OH}] = [\text{OH}]_0 \exp(-k' t) \quad (3)$$

ここで、 $[\text{OH}]_0$ は OH の初期濃度、 k' は各 VOC 濃度 $[\text{VOC}]$ と反応速度定数積の和 $\sum k_{\text{OH}+\text{VOC}}[\text{VOC}]$ 、 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. VOC の濃度測定

個々の VOC の濃度測定は高時間分解能の GC-FID (Fast-GC) を用いて観測した¹⁵。試料大気は冷却濃縮装置 (Unity2, Markes) を用いて濃縮した。濃縮装置内部には TENAX GR を封入した冷却捕集器を設置し、 70 ml min^{-1} の流量で 10 分間捕集を行い、合計 700 ml の試料大気を濃縮した。その後、冷却捕集器を 300°C に加熱し、濃縮した試料大気を Fast-GC に導入した。Fast-GC には無極性のキャピラリーカラム (MXT-1, 全長 20 m, 内径 0.18 mm, 膜厚 0.4 μm) が備え付けてあり、このカラムで VOC を分離させ、FID で検出することで個々の VOC 濃度を得た。

3. BVOC の採取方法

実験の概要図を図 1 に示す。アカマツ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、それぞれスライダック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。実験はテフロンバックで密封後、約 1 日間放置することで VOC の放出量を安定させを行った。アカマツに VOC を含まない清浄空気 10 L min^{-1} を供給し、アカマツから放出された VOC を含む試料大気を得た。得られた試料大気はテフロン管 (外径 6.35 mm) を通じて Fast-GC に 70 ml min^{-1} 、OH 反応性測定装置に 3 L min^{-1} の流量で導入した。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、 3 L min^{-1} の試料大気に 9 L min^{-1} の清浄空気を加えて希釈した後に導入した。実験は光を 12 時~13 時に最大、温度を 14 時~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 タイプの熱電対を設置し、バック内の空気の温度を常時観測した。バック内の空気は良くかき混ぜられているとみなし、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。アカマツ枝葉部は全高約 40 cm であり、光合成量測定装置を設置した場所はこの半分の高さに相当する。

結果

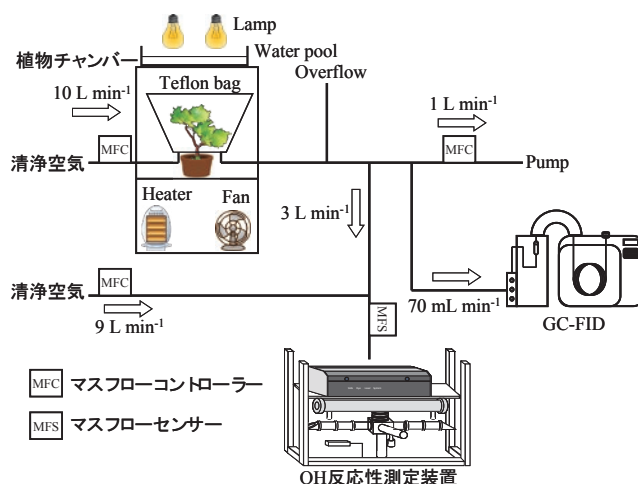


図 1. 実験の概略図。

温度 31℃におけるクロマトグラムを図 2 に示す。ここで、図 2 の横軸は保持時間を示している。図 2 から読み取れるように、 α -pinene、camphene、 β -pinene、myrcene、limonene、terpinolene、linalool、nopinone、 α -terpineol、 β -farnesene の 10 種類の VOC と X1 とおいた未同定の VOC が検出された。図 2 に幾つかの同定されていない小さいピークが示されているが、それらは GC システムに付着した装置内の汚染物質によるものであり、検体である植物由来のものではない。検出された VOC のうち、 α -pinene の濃度を 1 として規格化した各 VOC の相対濃度を表 1 に示す。表 1 から、X1 が最も多く放出され、 α -pinene の 4.5 倍放出されていたことが読み取れる。また、アカマツから放出された主な VOC は α -pinene、myrcene、limonene、X1 であった。この X1 は常に観測されるわけではなく、6－8 月に多く放出されその他の季節における放出量は著しく小さくなることが判明した。

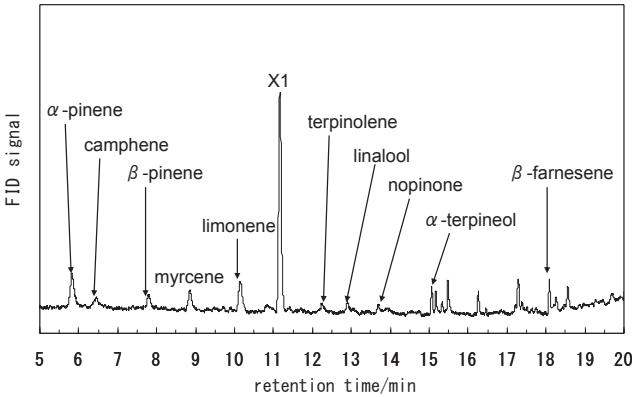


図 2. 温度 31℃における GC 結果.

表 1. α -pinene の濃度を 1 としたときの各 VOC の濃度の相対割合.

Compound	Retention time	Relative ratio of concentration normalized by α -pinene
α -pinene	5.83	1.00
camphene	6.45	0.24
β -pinene	7.81	0.40
myrcene	8.87	0.55
limonene	10.15	1.10
X1	11.16	4.50
terpinolene	12.24	0.25
linalool	12.90	0.35
nopinone	13.70	0.14
α -terpineol	15.07	0.64
β -farnesene	18.08	0.16

次に OH 反応性測定装置で測定された全 VOC による総 OH 反応性とそれに対する各 VOC の寄与を図 3 に示す。ここでは 1 日のサイクルを、光照射量および温度を制御することにより模擬的に作り出して測定を行った。各 VOC の寄与は Fast-GC から得られた濃度を OH 反応性に換算して求めた。

光強度変化(緑線)、温度変化(橙線)に対して総 OH 反応性(青線)も対応して変化しており、温度がピークを迎える 14 時に少し遅れて、総 OH 反応性がピークを迎えている。アカマツからの VOC 放出の光量に対する応答は顕著ではなかった。10 時頃に観測された総 OH 反応性は、最大を示した 15 時頃の総 OH 反応性の 4 割程度であった。同定された VOC は総 OH 反

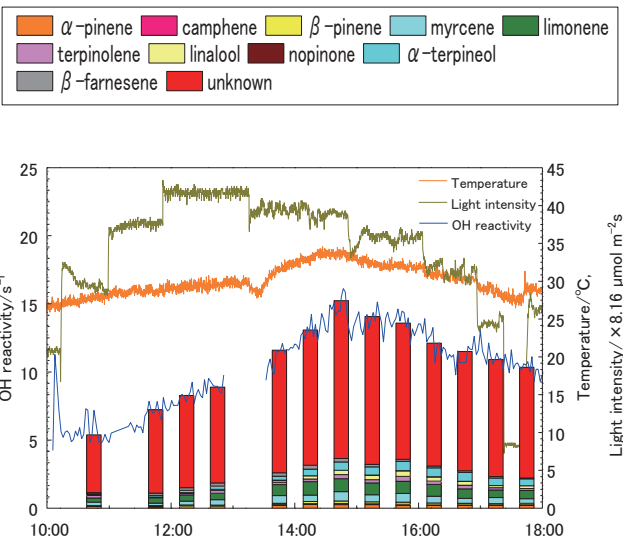


図 3. 光強度変化と温度変化をしたときの総 OH 反応性の応答および実測濃度より見積もられた個々の VOC の OH 反応性.

応性の約 3 割であり、多くの未知反応性が観測された(赤棒)。この未知反応性は日中極大を示すものの夜間にも相当量存在することが明らかとなった。

考察

X1 と α -pinene の濃度相関を図 4 に示す。図 4 より、X1 と α -pinene の濃度は良い相関を示したことから、X1 は α -pinene と同じ挙動を示す物質であると考えられる。GS-MS による過去の観測ではアカマツから放出される主要な VOC は α -pinene、 β -pinene、 α -terpineol、myrcene に加えて β -phellandrene であると報告されている^{12,13}。一方、本研究では α -pinene、myrcene、limonene、X1 が多く放出され、X1 が最も放出量が大きかった。先行研究、挙動、保持時間の考察などから X1 は β -phellandrene と同定した。

ここで、X1 を β -phellandrene として OH 反応性を算出した結果を図 5 に示す。未知反応性 VOC の寄与は著しく改善し全体の 4 割程度(赤棒)となったが、依然有意な量存在してい

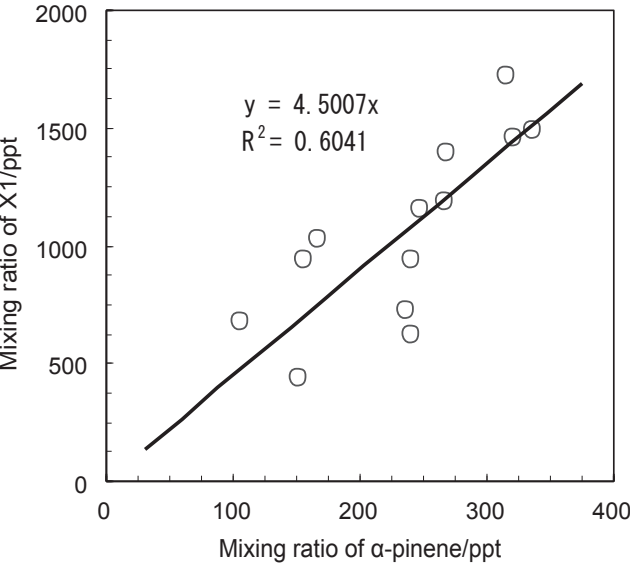


図 4. α -pinene と X1 の濃度相関.

る。未知 VOC について考察するため、主要な既知の VOC との相関を調べた。 α -pinene、 α -terpineol、 β -farnesene と未知の VOC との OH 反応性の相関を図 6 に示す。ここで、 α -pinene はモノテルペン（炭素数 10 の化合物）、 α -terpineol は酸化モノテルペン、 β -farnesene はセスキテルペン（炭素数 15 の化合物）である。図 6 より、未知の OH 反応性は α -pinene、 α -terpineol、 β -farnesene のどれとも良い相関を示さなかった。よって、未知の OH 反応性に寄与している VOC はモノテルペンや酸化モノテルペン、セスキテルペンとは異なる挙動を示す物質であると考えられる。

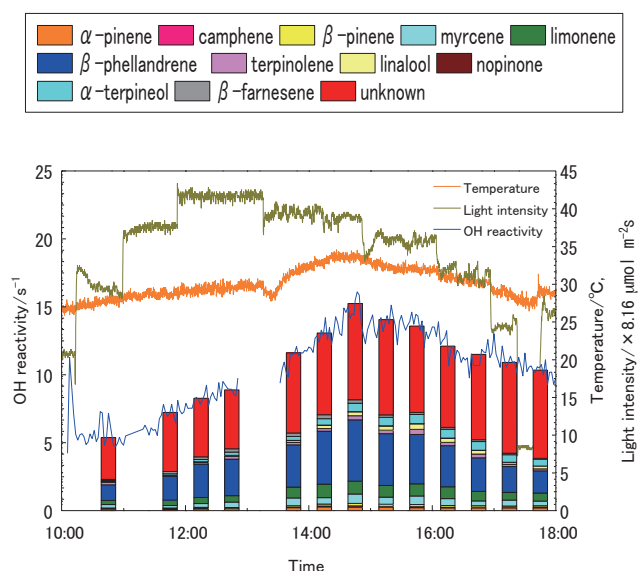


図 5. X1 を β -phellandrene と同定した場合の OH 反応性。

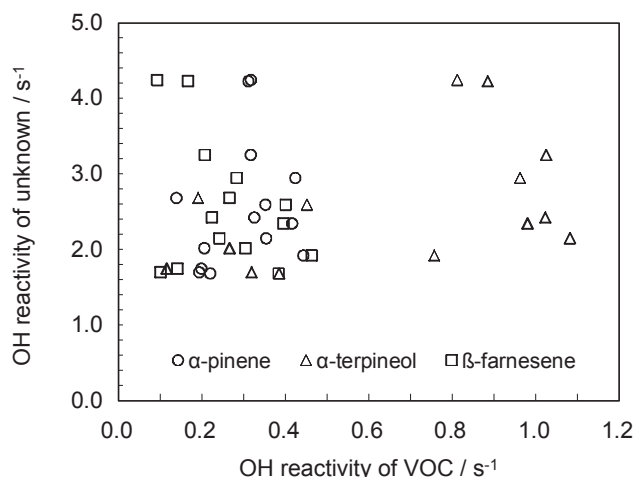


図 6. α -pinene、 α -terpineol、 β -farnesene と未知の VOC との OH 反応性の相関。

結論

本研究では日本に広く分布するアカマツから放出される個々の VOC 濃度を測定し、OH 反応性測定法と比較することで未知の VOC の存在を調査した。実験は光量と温度を制御し自然な環境と同じ日変化を作り出した環境下で行った。

測定の結果、11 種類の VOC が Fast-GC で検出された。中でも X1 はアカマツから放出された VOC による総 OH 反応性の約 6 割を占めることが明らかになった。他のモノテルペン類との比較、保持時間の情報及び過去の観測報告から X1 は

β -phellandrene であると同定した。最終的な未知の OH 反応性は総 OH 反応性の約 4 割程度存在していることが明らかとなり、この結果より未だ検出もしくは同定されていない未知の VOC がアカマツより放出されていることが判明した。

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

- 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).
- 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)
- 山崎昌平, A. D. J. Emile, C. 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)
- 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)
- 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).
- 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).
- Goldstein, A. H. & I. E. Galbally. Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth's. *Atmos. Environ. Sci. Technol.* 41: 1514–1521. (2007).
- 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: 2648–2655. (2004).
- 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).
- 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: 259–267. (2006).
- 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).
12. Jun-Ho, L., K. Jo-Chun, Youn-Suk Son, Y. Sunwoo & H. Jin-Seok. Seasonal variations of monoterpene emissions from *Pinus densiflora* in East Asia. *Chemosphere*. 73: 470–478. (2008)
13. Yokouchi Y. & Y. Ambe. Factors Affecting the Emission of Monoterpenes from Red Pine (*Pinus densiflora*). *Plant Physiol.* 75: 1009–1012. (1984).
14. Tani, A., S. Nozoe, M. Aoki, C. N. Hewitt. Monoterpene fluxes measured above a Japanese red pine forest at Oshiba plateau, Japan. *Atmos. Environ.* 36: 3391–3402. (2002).
15. Jones, C. E., S. Kato, Y. Nakashima & Y. Kajii. A novel Fast Gas Chromatography based technique for higher time resolution measurements of speciated monoterpenes in air. *Atmos. Meas. Tech.* 7: 1259–1275. (2014).