都内森林におけるBVOCの大気への放出量の把握

Measurement of BVOC emissions to the atmosphere in forests in Tokyo

伴　聡美[*1]，梶　史生[*1]，松田　和秀[*2]

Satomi BAN[*1], Fumio KAJI[*1], Kazuhide MATSUDA[*2]

【和文要約】BVOCの発生源ともなる森林で、特に都内森林からの放出量を評価することを目的として、測定条件の検討と東京都八王子市の森林におけるBVOC観測を行った。対象物質7種のうち、イソプレンが高濃度で検出され、次いでα-ピネン、β-ピネンが検出された。観測鉄塔周辺の主要樹種であるコナラはイソプレンを放出する種で知られており、気温と日射が高くなる夏季の日中において葉面からの放出量が増加し、濃度が高くなったと考えられた。その他のBVOCについてもイソプレンほど顕著な差が生じた成分は見られなかったが、夏季で全体的に濃度が高かった。

キーワード：BVOC、放出量、森林

1. はじめに

生物起源の揮発性有機化合物 (VOC) はBVOC (Biogenic Volatile Organic Compound) と呼ばれ、陸地から放出されるBVOCのほとんどは植物から放出されており、全球でのBVOC放出量は人為起源のVOCに比べて多いとの報告もある[1)]。大気中に放出されたBVOCは、他のVOC同様大気中での化学反応によって微小粒子状物質 ($PM_{2.5}$) を含むエアロゾルやオゾンを生成することが知られているが、国内の陸生植物から放出されるBVOCについては、発生量の把握が進んでいない。また、光化学オキシダントは未だ環境基準の達成率が低く、その改善は喫緊の課題となっており、オゾン生成に寄与する人為起源のVOCについてはすでに様々な対策が行われてきている。一方でBVOCの対策には、その発生量を把握することが今後の重要な課題と考えられる。

本研究では、今後の大気中VOC対策、PM2.5対策及びオゾン対策に資するため、BVOC発生量の現状を把握することを目的として、GC/MSによるBVOCの測定条件を検討し、都内森林においてBVOCの放出量を測定した。

2. 方法

2.1　測定

本研究では、代表的なBVOCであるモノテルペン類及びイソプレンを対象として、α-ピネン ($C_{10}H_{16}$)、β-ピネン ($C_{10}H_{16}$)、カンフェン ($C_{10}H_{16}$)、D-リモネン ($C_{10}H_{16}$)、イソプレン (C_5H_8)、β-フェランドレン ($C_{10}H_{16}$)、リナロール ($C_{10}H_{18}O$)、p-シメン ($C_{10}H_{14}$)の測定条件を検討した。

捕集管は空チューブ（Perkin Elmer：ガラス製、外径1/4インチ、長さ3.5インチ）にTenax-TA (SUPELCO, mesh size 60/80) 100 mg と Carbotrap (SUPELCO, mesh size 20/40) 50 mg 詰めたものを使用し、捕集管の大気上流側にはオゾン除去を目的としてヨウ化カリウム 2 g を設置した。大気捕集は、流速 0.10 L/min で 30 分間、計 3.0 L の環境大気を採取し、Tenax-TA 側から流速 100 mL/min で 5 分程度の高純度窒素を流しながら、200 ng/mL トルエン-d8 を内標準液として 1μL を添加後、1 分程度通気した捕集管を測定試料とした。これを加熱脱着-GC/MS（島津製作所製 TD-20，QP-2010）で測定した。

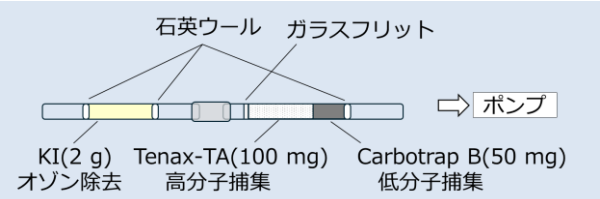


図１　大気捕集の例

*1　一般財団法人日本環境衛生センター東日本支局環境科学部計測技術課
Japan Environmental Sanitation Center Environmental Science Department Environmental Chemical Analysis Division
*2　国立大学法人東京農工大学
Tokyo University of Agriculture and Technology

2.2　観測

BVOC の発生源ともなる森林（多摩丘陵域森林内をフィールドとする）での BVOC 観測を行い、都内森林からの放出量を評価した。

観測は、東京農工大学フィールドミュージアム多摩丘陵（FM 多摩丘陵）（東京都八王子市）の観測鉄塔 30 m、23 m、17 m の 3 高度で濃度勾配観測を行い、都内森林からの BVOC 放出量を評価した。（**図２－１**、**図２－２**）。本地点は、東京の西部郊外域（35°38′N，139°23′E；八王子市堀之内）に位置し、鉄塔周辺の樹種は主に落葉広葉樹のコナラで、FM 多摩丘陵全体ではコナラとスギの混合林となっている。樹高は約 20 m、着葉期における樹冠は約 10 m から 20 m に分布している。

図２-１　FM 多摩丘陵観測鉄塔

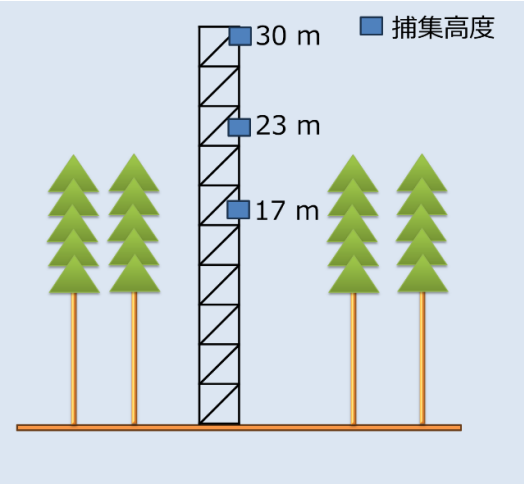


図２-２　観測鉄塔概要

観測日は 2023 年 8 月 4～5 日(夏季)、2023 年 10 月 20～21 日（秋季）とし、いずれも 10:00、13:00、16:00、6:00、高度 30 m については 5:00 と 7:00 にも観測を行った。捕集条件は流速 100 mL/min で 30 分間採取し、対象物質は、α-ピネン（$C_{10}H_{16}$）、β-ピネン（$C_{10}H_{16}$）、カンフェン（$C_{10}H_{16}$）、リモネン（$C_{10}H_{16}$）、イソプレン（C_5H_8）、β-フェランドレン（$C_{10}H_{16}$）、p-シメン（$C_{10}H_{14}$）の 7 種とした。

捕集後の捕集管は冷蔵保存し、4 日以内にガスクロマトグラフ質量分析計（GC : Agilent, 7890A、MS : Agilent, 5975C）を用いて**表１**に示した条件で分析した。

2.3　濃度勾配法

乾性沈着量を直接測定する方法の一つである濃度勾配法は、鉛直方向の物質の流れを定常状態拡散と仮定し、定常状態においてフラックス（沈着量）が濃度勾配に比例するという Ficks の第一法則を適用した方法であり、大気汚染物質の乾性沈着測定で広く用いられてきた手法である。

濃度勾配法によるフラックス（F）の算出は式(1)を利用した [2)]。

$$F = -D\,\Delta C$$

$$= -\frac{ku^*}{\ln\frac{z_2-d}{z_1-d} - \psi_h\frac{z_2-d}{L} + \psi_h\frac{z_1-d}{L}}(C_2 - C_1) \qquad (1)$$

ここで、z：高度（m）($z_1 = 23$ m, $z_2 = 30$ m)、D：拡散速度、$\Delta C = C_2 - C_1$：z_2 と z_1 の濃度差、k：カルマン定数、u^*：摩擦速度、d：ゼロ面変位、ψ_h：熱の積分安定度関数、L：モニン・オブコフ長である。また ψ_h は既報 [3)] を参考に、モニン・オブコフ長が示す大気安定度に応じて算出した。なお、u*および L は、三次元超音波風速計による観測値より求めた。

3. 結果と考察

3.1　装置条件と測定感度

本研究での測定条件を**表１**に示す。また、本分析法に用いたGC/MSのIDLを**表２**に示す。なお、β-リナロールについては検討を行ったが安定した感度を得られなかったため、測定対象から除外した。

表１　測定条件

〔加熱脱着条件〕

使用機種	：島津製作所製 TD-20
試料捕集管	：熱脱離装置用捕集管　外径 1/4 インチ、長さ 3.5 インチ
脱着流量	：50 mL/min
脱着温度（ブロック温度）	：280°C
コールドトラップ	：Tenax TA　2 mm（外径）×100 mm
トラップ温度	：－20°C
加熱温度	：290°C
加熱保持時間	：15 min
バルブ温度	：250°C
トランスファーライン温度	：250°C
キャリヤーガス	：He

〔**GC/MS 測定条件**〕

使用機種	：島津製作所製 QP-2010
カラム	：J&W 製 DB-5MS、60 m×0.25 mm, 1.0 µm
カラム温度	：35°C(0 min) → 5°C/min →140°C(0 min) → 20°C min → 250°C(1min)
キャリヤーガス	：He（流量 1.0 mL/min）
インターフェース温度	：230°C
イオン源温度	：230°C
イオン化法	：EI
検出モード	：SIM

〔**モニターイオン (*m/z*)**〕

物質名	定量イオン	確認イオン
α-ピネン	93.1	77.05
β-ピネン	93.1	136.15
カンフェン	93.1	121.15
リモネン	68.05	93.1
β-リナロール	93.1	71.05
イソプレン	67.05	53.05
β-フェランドレン	93.1	136.15
シメン	119	134
トルエン-d8	100.2	-

表２　**IDL** の算出結果

物質名	IDL(ng)	試料量(L)	試料換算値(ng/m^3)	試料換算値(ppt)
α-ピネン	13	3	4.42	0.81
β-ピネン	29	3	9.66	1.8
カンフェン	13	3	4.31	0.79
リモネン	63	3	21.2	3.9
β-リナロール	-	3	-	-
イソプレン	119	3	39.5	14
β-フェランドレン	60	3	20.0	3.6
シメン	32	3	10.8	2.0

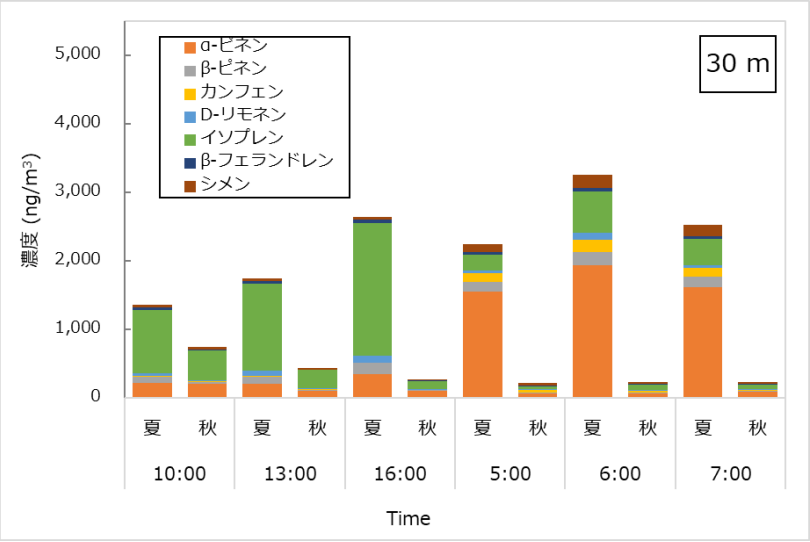
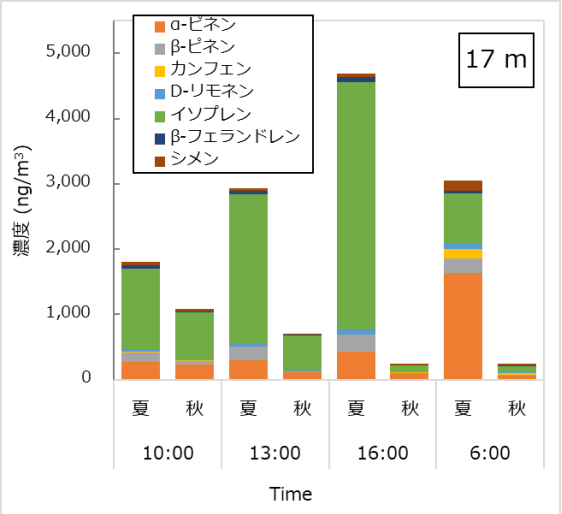


図３-１　FM 多摩丘陵における BVOC 濃度（高度 30 m）



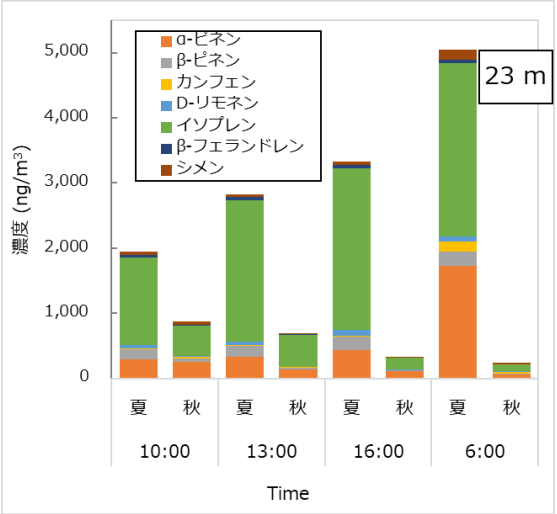
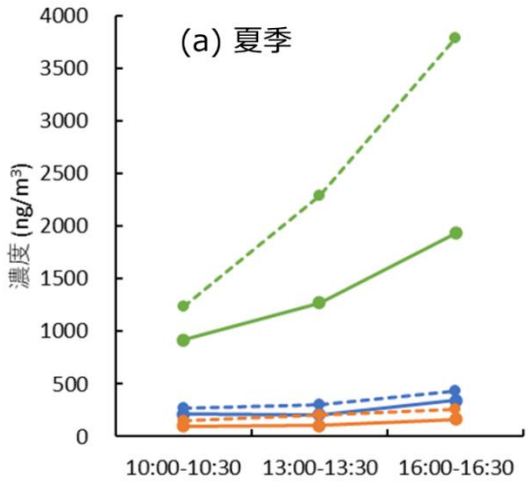


図３-２　FM 多摩丘陵における BVOC 濃度（左図：高度 17 m、右図：高度 23 m）



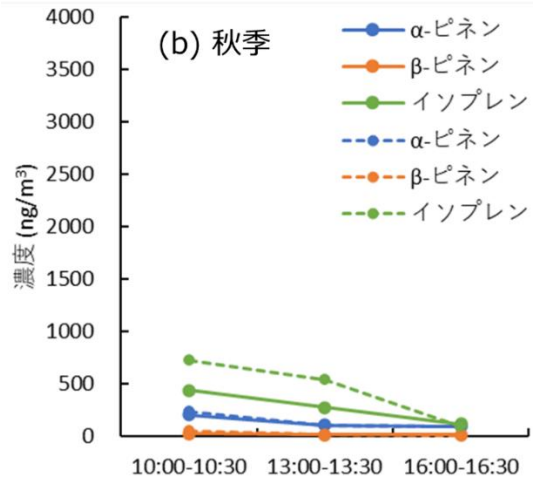


図４　各季節の BVOC の濃度変動　((a) 夏季、(b) 秋季、30 m：実線、17 m：破線)

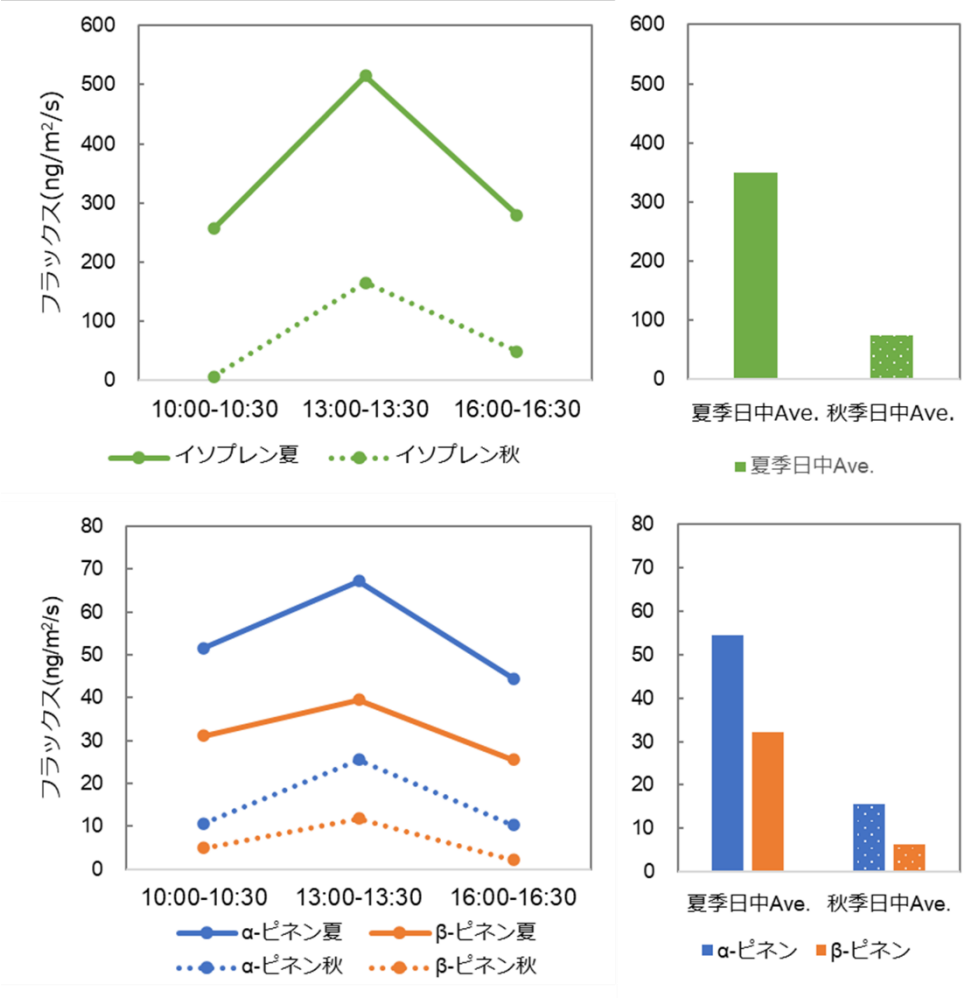


図５　夏季と秋季における BVOC のフラックス（放出量）

3.2　観測結果

3.2.1　BVOC濃度

FM多摩丘陵で夏季と秋季に観測したBVOC濃度(ng/m^3)の積み上げグラフを**図３-１**、**図３-２**に示す。測定できたBVOC 7種のうち、イソプレンが最も高い濃度で検出され、次いでα-ピネン、β-ピネンが検出された。その他4種のBVOC成分はβ-ピネンと同レベル、もしくは低い濃度であった。イソプレンの検出は鉄塔周辺の主要樹木がイソプレンを放出する種で知られるコナラであることによると考えられる。

日内変動では、日中はイソプレン濃度が増大し夜間はほとんど見られなかった。これはイソプレンの放出が光（日射量）に関連していると考えられる。一方、α-ピネンは夜間濃度のほうが高く，α-ピネン放出の常時性と日中の高い分解速度に起因していると考えられ、これらの事象は既報でも報告されている[3)]。

3.2.2　季節変動

夏季と秋季ではイソプレン濃度が夏季に非常に高く、30 m地点の日中平均濃度を比較すると、その差は1000 ng/m^{3}以上であった（**図４**）。これは、気温と日射量が高くなる夏季の日中において葉面からの放出量が増加したと考えられた。また、夏季の30 mと17 mを比較すると、森林キャノピー内の上部にあたる17 mのほうが濃度が高く、放出源であるコナラのキャノピー内で捕集したことを反映していると考えられた。

3.2.3　BVOC放出量

イソプレン、α-ピネンおよびβ-ピネンについて、30 mと23 mの濃度差と別途実測から得られた拡散速度から濃度勾配法により求めた日中フラックスの結果（**図５**）を示す。イソプレンの放出は、フラックスの観点からみても、夏季で高くなり、秋季のフラックスを大きく上回った。また、国内でのBVOCフラッ

クスの文献値[4] でも本観測で得られたイソプレン放出フラックスと同等の値が得られていた。α-ピネンおよびβ-ピネンについても、イソプレンほど顕著な差が生じた成分は見られなかったが、夏季で全体的に濃度が高かった。

4. まとめ

都内に在する森林におけるBVOC発生量の現状を把握することを目的として、GC/MSによる測定条件を検討、及びBVOCの発生源ともなる森林（東京農工大学フィールドミュージアム多摩丘陵森林内）でのBVOC観測を行い、都内森林からの放出量を評価した。観測は2023年夏季と秋季に各季１回ずつの集中観測とし、樹冠をはさんだ3高度で行った。

観測により、対象物質7種のうち、イソプレンが高濃度で検出され、次いでα-ピネン、β-ピネンが検出された。観測鉄塔周辺の主要樹種であるコナラはイソプレンを放出する種で知られており、気温と日射が高くなる夏季の日中において葉面からの放出量が増加し、濃度が高くなったと考えられた。その他のBVOCについてもイソプレンほど顕著な差が生じた成分は見られなかったが、夏季で全体的に濃度が高かった。

【謝辞】

BVOC の測定法にご助言頂いた静岡県立大学谷晃教授に感謝いたします。

【参考文献】

1) Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). 2001. Climate Change 2001: The Scientific Basis.
2) Matsuda, K., Fujimura, Y., Hayashi, K., Takahashi, A., Nakaya, Ko., 2010. Deposition velocity of PM2.5 sulfate in the summer above a deciduous forest in central Japan. Atmospheric Environment 44, 4582-4587
3) 松田 和秀, 2008. 大気中硫黄及び窒素化合物の乾性沈着推計―沈着速度推計法の更新―. 大気環境学会誌, 43(6), 332-339
4) 戸田 敬, 廣田 和敏, 徳永 航, 須田 大作, 具志堅 洋介, 大平 慎一, 2011. 森林大気中イソプレンと関連物質のオンサイト多成分分析. 分析化学, 60 巻 6 号 489-498
5) Tani, A., and Mochizuki, T., 2021. Exchanges of volatile organic compounds between terrestrial ecosystems and the atmosphere. Journal of Agricultural Meteorology, 77(1), 66-80

Summary

With the aim of evaluating the BVOCs emission amounts from forests especially from forests in Tokyo, which are also emission sources of BVOCs, we examined the measurement conditions and conducted BVOCs observations in forests in Hachioji, Tokyo. Of the seven target BVOCs, isoprene was detected in the highest concentrations, followed by α-pinene and β-pinene. Quercus serrata, the main tree species in the observation forest, is known to emit isoprene. The isoprene emission amount from the leaf surface increases during the daytime in summer when temperatures and solar radiation are high, resulting in higher concentrations. Other BVOCs concentrations were also generally higher in summer.