

報 文

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

戸田 敬^{®1}, 廣田 和敏¹, 徳永 航¹, 須田 大作¹, 具志堅洋介¹, 大平 慎一¹

本研究では、簡易でかつ時間分解能の比較的高いイソプレンの分析装置を開発し、森林大気のオンサイト分析に応用した。測定では4分間の大気サンプリングに続いて、加熱脱着によって化学発光セルに導入した。本装置により ppbv レベルのイソプレンを10分ごとに測定することが可能になり、検出限界は0.15 ppbvであった。植物をチャンバー内に設置したラボ実験では、チャンバー内イソプレン濃度は光照射とともに増大し消灯とともに減少した。この結果は加熱脱着-ガスクロマトグラフ-質量分析による結果とよい一致を示した。森林内測定においては有意な日内変化がみられ、日中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。これに対し同じ植物起源の 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る。このほかホルムアルデヒド、オゾン、窒素酸化物、有機・無機酸についても測定を行い、日内変化の追跡や季節変動の考察を行った。また、発生・消失のモデル構築を行い、日内変動よりイソプレンや α -ピネンの森林内発生のシミュレーションを行った。さらに実大気におけるイソプレンの発生とオゾン増幅の関係について考察を行った。

1 緒 言

近年、地方都市や非都市域で光化学オキシダントレベルが高くなる現象がしばしばみられ、2006年には西日本の各地で、それぞれで初となる光化学スモッグ注意報が発令され、その後も注意報の発令が毎年続いている。この原因の一つとして中国大陸からのオキシダントの飛来が挙げられる¹⁾。オキシダントをはじめニトロ多環芳香族化合物²⁾のように中国大陸からの化学物質の移動が懸念されている。非都市域における高濃度オキシダントは西からのオキシダントだけでなく地域の化学物質との相互作用によるオキシダントの増幅も考えられる。特に非都市域では植物起源の揮発性有機化合物 (BVOCs) の寄与が大きく、その中で最も発生量が大きく反応性に富むイソプレンは重要な因子と考えられる^{3,4)}。イソプレンのGC分析では分離カラムをほぼ素通りし、森林に存在するアセトンなど他の物質との分離が困難である。当研究室では気相化学発光⁵⁾を利用した single column trapping/separation-chemiluminescence detection (SCTS-CL) による大気中の硫黄化合物⁶⁾や呼気中のイソプレンの測定法⁷⁾を提唱したが、今回本法を森林大気中イソプレンの測定に最適化した。また、他の BVOCs として代表的なテルペン類や、BVOCs から二次生成するホルムアルデヒド HCHO、有機酸、さらにはオゾンや窒素酸化物、無機酸も併せて測定を行った。森林内での測定は2008年頭から3年間試み、この間手法の改良や変更を行い

2009～2010年の2年間のデータを収集した。本論文では、イソプレンの測定方法、ならびに森林大気における関連物質の包括的な測定結果について述べ、森林大気におけるイソプレンの役割について考察する。

2 実 験

2・1 イソプレン、テルペン類、ホルムアルデヒド標準ガスの発生

イソプレン、テルペン類の試験ガス、標準ガスはそれぞれパーミエーションチューブと拡散チューブによって調製した。イソプレンの場合、四フッ化エチレン-パーフルオロアルコキシエチレン共重合体 (PFA) の1/4"チューブ (4.35 mm i.d. × 6.35 mm o.d.) の両端をスエージロック (SWL) の1/4"ユニオン継手と1/4"プラグで密封した。密封前に、窒素雰囲気下、液体のイソプレン (ナカライテスク製) をパスツールピペットで注入しておいた。密閉後 SWL 継手間に PFA の窓ができるが、この有効長さは6.5 mmであった。イソプレンパーミエーションチューブを50 mL 比色管に入れ、20℃の恒温水槽に設置した。比色管の底から清浄大気を200 mL min⁻¹で導入し比色管上部からイソプレン蒸気を得た。一方テルペン類はガステック製の拡散チューブ (D-01, 1.6 mm i.d. × 50 mm L) に液体の各化学成分を設置し、35℃の恒温装置 (パーミエーター PD1B-2, ガステック製) に設置し、清浄空気を通してテルペン混合ガスを得た。それぞれのパーミエーションチューブや拡散チューブの質量を定期的に測定し重量変化から濃度を求めた。代表的な成分の質量変化は以下のとおりであ

¹ 熊本大学大学院自然科学研究科: 860-8555 熊本県熊本市黒髪 2-39-1

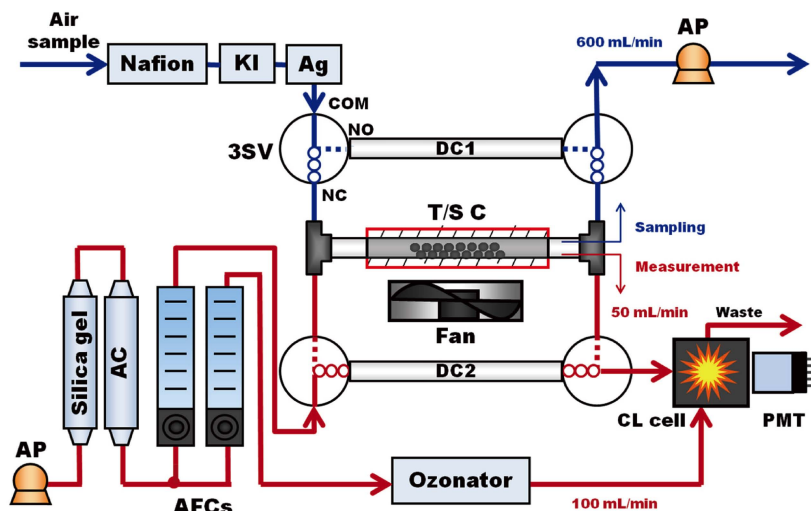


Fig. 1 Flow diagram for isoprene analyzer

Nafion : Nafion[®] dryer, 3SV : three-way solenoid valve (COM, NO and NC are common, normally open and normally close ports, respectively.), KI : ozone scrubber packed with potassium iodide, Ag : VSC scrubber packed with Ag-type ion exchanger, DC1 and DC2 : dummy columns, T/S C : main column for trapping and separation, AP : airpump, AC : active carbon column for air purification, AFCs : airflow controllers with meters, CL cell : chemiluminescence cell, PMT : photomultiplier tube.

る。イソプレン 3.99 mg day^{-1} , α -ピネン 1.37 mg day^{-1} , ミルセン $0.638 \text{ mg day}^{-1}$, β -ピネン $0.357 \text{ mg day}^{-1}$ であった。本ガスを1段もしくは2段階の希釈により ppbv レベルのガスを調製した。

ホルムアルデヒド蒸気は、前法⁸⁾⁹⁾に従い発生させた。すなわち、 0.533 mM の HCHO 水溶液 20 mL を 50 mL インピンジャーに入れ 20°C の恒温水槽に設置した。ここに精製空気を 200 mL min^{-1} で通気し (発生 HCHO 100 ppbv)、インピンジャー出口で直ちに精製空気任意に希釈した。なお HCHO 発生溶液は8時間ごとに交換した。

2・2 イソプレン測定装置

イソプレンの分析装置 SCTS-CL は当研究室で製作した。イソプレンの捕集は 0.4 g の Tenax GR (35/60 mesh, GL Science) もしくはシリカゲル (Davidson, grade 12, 60/80 mesh, Supelco) を充填したセラミックチューブ ($\phi 4 \text{ mm} \times \phi 6 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$, ニラコ) で行った。充填剤の両端はシリナイズ処理を行った石英ウールで固定した。本セラミックチューブに $\phi 0.2 \text{ mm} \times 35 \text{ cm}$ のニクロム線 (約 15Ω) を巻き、ガラスウールとアルミテープで外装した。 $\phi 0.2 \text{ mm}$ のニクロム線の末端は $\phi 0.4 \text{ mm}$ の短いニクロム線を接続して補強した。本セラミックチューブを Fig. 1 のように四つの三方電磁弁 (VT307Y-6G-01 DC12V, SMC) で囲んで流路の制御を行った。すなわち、四つの電磁弁をすべてオンにするとサンプリングモードとなり、大気試料が 600 mL min^{-1} で捕集カラムに導入される。4分の捕集後電磁弁をオフにするとカラムへの通気が清浄空気に切り替えられ、その後ニクロム線ヒーターに 24 V 印加しカラムを昇温

する。カラム温度設定を 150°C 1分とし、この間イソプレンを脱着する。その後 250°C で2分間クリーニングを行った後、ファンで常温まで戻した。カラム温度と電磁弁・ファンの制御はプログラム温調器 (E5AK-TAA2B AC100-240) とツインタイマー2個 (H5CH-AD-N, ともにオムロン製) の組み合わせで行った。脱着したイソプレンは化学発光セルへ導入され、オゾン (1000BT-12, Enaly 製にて発生) と混合して生じた発光を光電子増倍管 (PMT) (R3550A ASSY, 浜松ホトニクス) で計測した。典型的な PMT 信号処理条件は印加電圧 830 V , I-V 変換抵抗 $470 \text{ M}\Omega$ とし、その後さらに10倍に増幅した。大気試料は PTFE フィルター ($\phi 47 \text{ mm}$, PF020, Advantec) を経て各測定装置へ導入されるが、イソプレン分析装置 SCTS-CL の手前には Nafion dryer ならびに、オゾンスクラバー (ヨウ化カリウム 1.0 g) と硫黄化合物 (VSC) 除去カラム [銀イオン型とした陽イオン交換樹脂 Dowex 50W $\times 8$ ($50 \sim 100 \text{ mesh}$) 0.4 g , 双方ともそれぞれ $\phi 37 \text{ mm}$ フィルターホルダー, Advantec, に設置] を設けた。フィールド測定はもちろんキャリブレーションもこの系で行った。ただし、オゾンスクラバー, VSC スクラバーは毎日新品と交換した。

2・3 大気環境の総合的モニタリング

このほか、次のような装置を併用して関連物質の連続分析を行った。テルペン類はラウンドサイエンス製のポータブル GC (RGM-1)¹⁰⁾にて1時間ごとに測定した。ホルムアルデヒドは当研究室独自のマイクロガス分析システム (μGAS)^{11)~17)}を HCHO に最適化¹⁸⁾して測定した。窒素酸化物、オゾン測定には、それぞれ日本サーモ製の Model

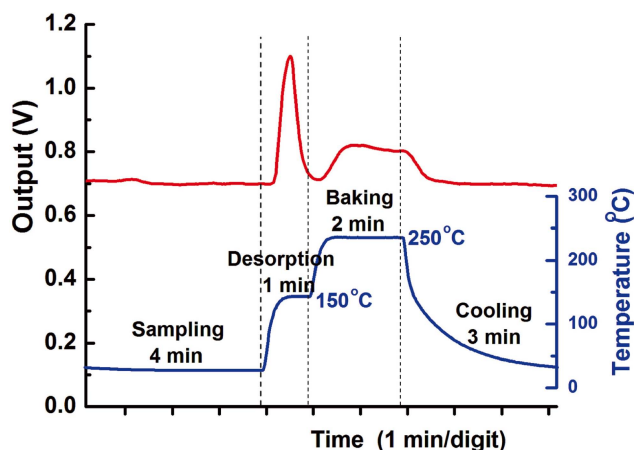


Fig. 2 Response signal of chemiluminescence for 6.5 ppbv isoprene. Change in the column temperature is shown together.

42i, 49i を用いた。森林の温湿度は RS-8-S 1.8M (アズワン), 太陽放射光強度は英弘精機製ソーラーエース MS-601 (於熊本大学理学部・自然科学研究科棟屋上) にてモニタリングした。酸成分については, 2 % 炭酸ナトリウム/2 % グリセリンを含浸・乾燥したシリカファイバーフィルター (QR-100, Advantec 製 ϕ 37 mm) を 37 mm フィルターホルダーに設置し 2.25 L min^{-1} で 1 もしくは 2 時間捕集した。フィルターの吸引はコレクションチェンジャー [電磁弁 VQ-110-6G (SMC) \times 24 個 + 12 連マニホールド VV3Q12-12 (SMC) \times 2 個 + 自作の切り替え回路基板 + ツインタイマー H5CX-AD (オムロン)] で一定時間ごとに切り替えを行った。酸成分は研究室に持ち帰り純水 (5 mL) で超音波抽出を行った後イオンクロマトグラフィーにて分析した。

各種ガスの測定は, 森林総合研究所熊本支所が管理する立田山環境計測室で行った。本施設は高木シイと低木が共存する雑木林からなる森林内にあり, 車の出入りも禁止され人為的影響がないエリアに立地する。計測室への大気の導入は PFA 製の $1/4$ " テフロン[®] チューブを経て行い, 森林内の大気導入口には ϕ 47 mm の PTFE フィルター (PF020, Advantec) を設置した。フィールド分析は月に 1, 2 回, 約 1 週間連続で行い, フィルターとテフロン[®] チューブは測定の都度新品と交換した。

3 結果と考察

3.1 イソプレン分析の最適化とその分析能力

本法によるイソプレン分析の最適化を行った。前報⁷⁾ で用いた吸着剤 Amborsorb XE-347 が入手不能になったため, まず捕集脱着カラムの充填剤について検討し, Carboxen 564 (20/45 mesh, Supelco), Tenax GR, Davidson silica gel の 3 種類の充填剤について評価した。リニアな昇温プログラムにより脱着させるとイソプレンの脱着ピークはそ

れぞれ 350, 100, 100 °C 付近でみられたので, 脱着に高温が必要な Carboxene を排除した。フィールド測定当初 Tenax GR を用いたが, silica gel のほうがより不活性で再現性に優れたので最終的には Davidson silica gel を採用した。また脱着時のキャリアガスについて検討した。硫黄ガスの測定では窒素のような不活性ガス中での脱着が必須であったが⁶⁾, イソプレンの場合は清浄空気中で脱着しても問題はなかった。そこで, 活性炭・シリカゲルカラムを通じた空気キャリア中にて脱着することとし, キャリヤガスポンプが不要になった。

最適化後の本法の特性は以下のとおりである。Fig. 2 に示すとおり, 低濃度のイソプレンに対しても十分な応答を示し, 検量線は 80 ppbv まで直線 (R^2 0.998) で, $S/N=3$ による検出限界は 0.15 ppbv であった。この測定を Fig. 2 に示すとおり 10 分ごとに測定を行うプログラムを組んだ。

捕集試験を重ねるうちに本法は湿度の影響を多少受けることがわかった。例えば, 室温で湿度を 95 % にすると, 応答強度が 10 % 低下したが, Nafion dryer を設置すると湿度による影響は見られなかった。妨害についても検討したところ, ホルムアルデヒド, アセトアルデヒド, メタノール, エタノール, アセトンなどは 100 ppmv でも検出されなかった。イソプレンと同様のオレフィン類からの妨害が懸念されたが, Davidson silica gel を捕集剤に用いた場合 16 ppmv のエチレンに対する応答はイソプレン 5 ppbv 分に相当し, ごく小さいものであった。 α -ピネン, β -ピネン, ミルセンなどテルペン類ならびにイソプレンの光化学酸化によって生じるメチルビニルケトンやメタクロレインへの感度はイソプレンより 3 桁低く問題にならなかった。ただし 1,3-ブタジエンに対する単位濃度当たりの応答はイソプレンの場合の 10 倍あることがわかり, 自動車排ガスの影響があるところでは妨害が懸念される。本法は前報⁶⁾¹⁹⁾ のように揮発性硫黄化合物 (VSCs) に対して高感度である。条件が異なるので VSCs に対する応答はかなり小さくなったが, それでもメチルメルカプタンや硫化ジメチルに対する濃度当たりの応答はイソプレンのそれぞれ 3 倍, 10 倍であった。しかし, 銀イオン型に調製した陽イオン交換樹脂カラムを通すことで VSCs に対する妨害を除去することができた。今回, VSCs 除去剤は ϕ 37 mm のフィルターホルダー内に汙紙ではさんで設置したので圧損の小さな吸引ラインとなった。結局, 本法では吸着カラムの前に Nafion dryer, ヨウ化カリウムによるオゾンスクラバー, そして銀イオン型陽イオン樹脂による VSC スクラバーを設けた (Fig. 1)。

本法のバリデーションも兼ね, チャンバー実験を行った。100 L のチャンバーにプランター植物 (ボトス *Epipremnum aureum* とチャメドレア *Chamaedorea microspadix*) を入れ, チャンバー外から光照射を行った。このチャ

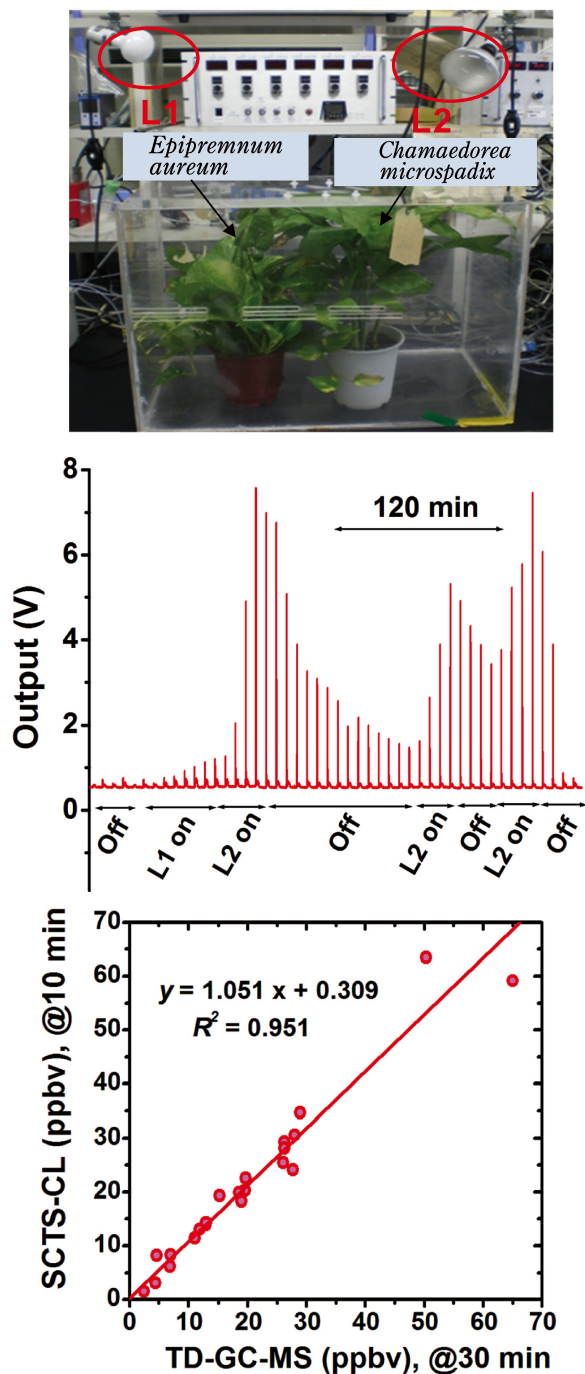


Fig. 3 Chamber demonstration of isoprene emission monitored by SCTS-CL and TD-GC-MS

Top: picture of chamber experiment, middle: response signal change with light radiations, bottom: correlation of data obtained by SCTS-CL and TD-GC-MS. L1 and L2 in the chart show that the plants were irradiated by 100 W and 500 W lights, respectively. TD-GC-MS: the chamber air was sampled with Tenax GR column at 500 mL min^{-1} for 10 min, then desorbed at 150°C . GC conditions: frequency $30 \text{ min cycle}^{-1}$, oven 35°C (4 min) – $20^\circ\text{C min}^{-1}$ – 200°C (2 min), column TR-1MS $0.32 \text{ mm} \times 30 \text{ m}$ (100 % dimethylpolysiloxane), carrier He 2 mL min^{-1} , MS SIM $m/z = 67$.

ンバー空気を本法 SCTL-CL と加熱脱着ガスクロマトグラフ質量分析 (TD-GC-MS) との双方で調べた。GC-MS 分析ではクロマトグラフィー分離に 30 分を要するので 30 分ごとに 10 分捕集を行って GC へ導入した。Fig. 3 のように、本法では光照射によるイソプレン濃度上昇や減少過程が詳細にかつ自動で記録できた。100 W の照明 L1 点灯時に緩やかにイソプレン濃度が上昇し、L2 (500 W) を点灯すると急激に上昇した。その後、チャンバーの蓋を一度取り除いて外気を入れたあと再度同様の実験を行った。また、TD-GC-MS 分析との比較を行ったところ、式 (1) のような相関が得られ、両法による値はよく一致した。

$$\text{IPbySCTS-CL (ppbv)} =$$

$$1.051 \text{ IPbyTD-GC-MS (ppbv)} + 0.309 \quad R^2 0.951 \quad (1)$$

3・2 森林内化学物質の日内変化・季節変動

イソプレンやテルペン類などの BVOCs は森林大気中でどのような推移をしているのか、夏の典型的なパターンを Fig. 4 に示す。イソプレンは夜間ほとんど見られず、日の出とともに急激に上昇して日中は 1, 2 ppbv で推移し、日の入りとともに 0 ppbv 付近まで戻っている。これに対し、 α -ピネンは日中 0.5 ppbv 付近で低濃度であるのに対し夜間に濃度が上昇している。このようにイソプレンと α -ピネンが全く逆の日内変化を示すのは、その発生過程が異なるためと考えられる。イソプレンは光合成の過程で副産物として生成し、生成とほぼ同時に大気へ放出される。これに対しテルペン類は植物に蓄えられ、大気へ徐々に放出される。従って、 α -ピネンなどモノテルペン類の放出 E_{mono} は気温の関数となる^{20)~22)}のに対し、イソプレンの放出 E_{iso} は光強度の関数となる^{23)~26)}。イソプレン、モノテルペン類の発生速度 E_{iso} , E_{mono} はそれぞれ式 (2), (3) で表される。

$$E_{\text{iso}} = EF_{\text{iso}} \times C_T \times C_L \times FBD \quad \text{for isoprene} \quad (2)$$

$$E_{\text{mono}} = EF_{\text{mono}} \exp\{\beta(T - T_s)\} FBD \quad \text{for terpenes} \quad (3)$$

イソプレンについて、 EF_{iso} は標準状態 (303 K , 光子入射量 $1000 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) でのイソプレンの発生率 ($\mu\text{mol g}_{\text{dw}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) を示し、Bao ら²⁵⁾はコナラ (*Quercus serrata*) に対し 3.29, ミズナラ (*Quercus crispula*) 0.382, ブナ (*Fagus crenata*) 0.0116, クヌギ (*Quercus acutissima* Carruthers) 0.0026, アラカシ (*Quercus glauca*) 0.0006, シラカシ (*Quercus myrsinaefolia*) $0.0004 \mu\text{mol g}_{\text{dw}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ と報告している。FBD は単位面積当たりの葉密度 (foliar biomass density, g m^{-2}) である。温度および光に依存する係数 C_T , C_L はそれぞれ式 (4), (5) で表される。

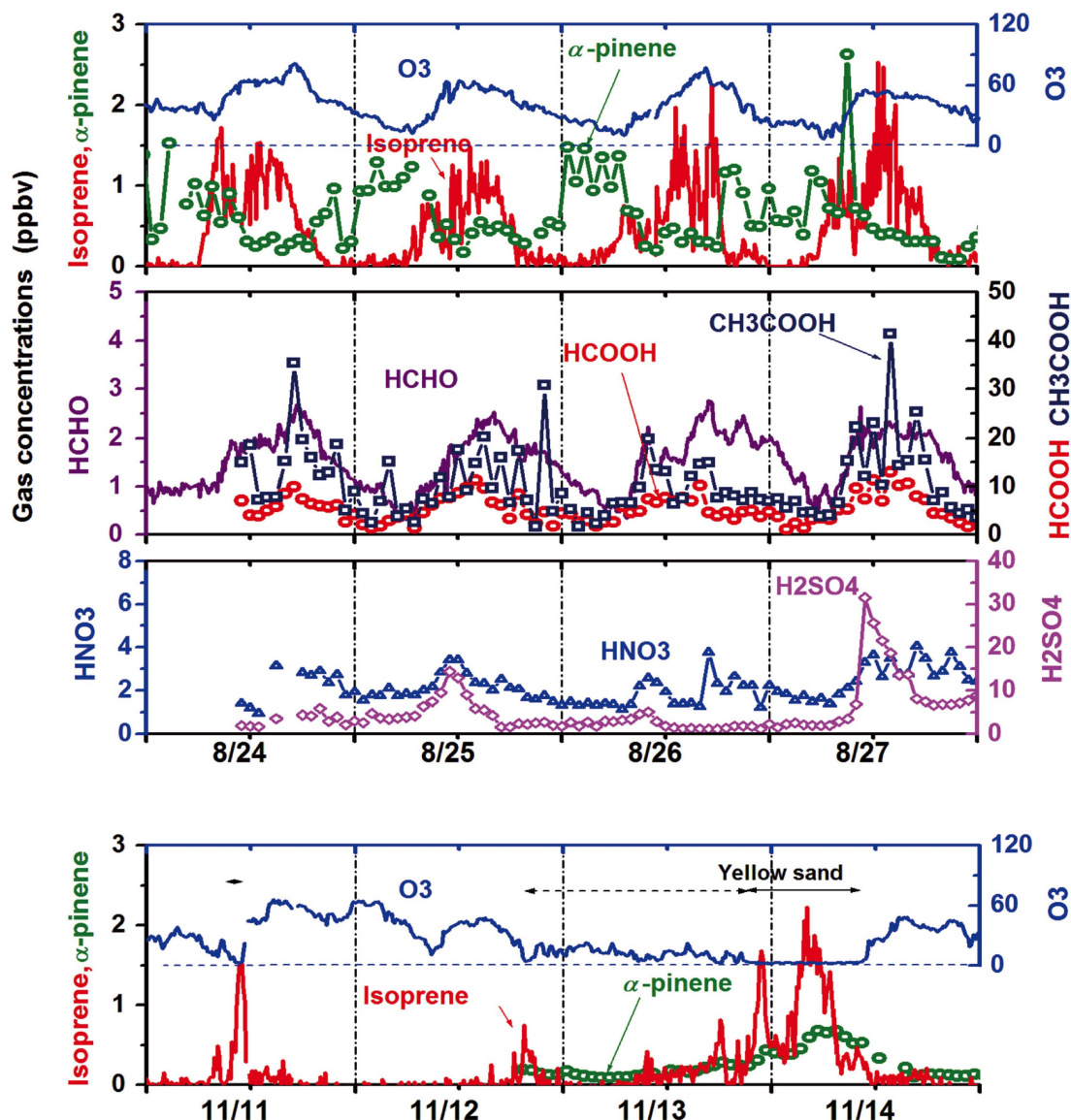


Fig. 4 Daily variation of forest air compounds obtained Aug. 24 ~ 27, 2009 and Nov. 11 ~ 14, 2010. Concentrations are all in ppbv.

$$C_T = \frac{\exp(C_{T1}(T - T_s) / RTT_s)}{1 + \exp(C_{T2}(T - T_m) / RT_s T)} \quad (4)$$

$$C_L = \frac{\alpha C_{L1} L}{\sqrt{1 - \alpha^2 L^2}} \quad (5)$$

L は photosynthetically active radiation (PAR, $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), T_s は基準温度 (303 K), R は気体定数 ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$), T は植物の温度 (K) である. また, 他の係数については, α (0.0027), C_{L1} (1.066), C_{T1} ($95,000 \text{ J mol}^{-1}$), C_{T2} ($230,000 \text{ J mol}^{-1}$), T_m (314 K) などの値が実験的に得られている. イソプレンの発生速度は, 日射量・温度の上昇に伴って増加する.

一方, α -ピネン, β -ピネン等のモノテルペン類については, 式(3)のように温度によってのみ発生速度 (E_{mono}) が

与えられる. E_{mono} ($\mu\text{mol g}_{\text{dw}}^{-1} \text{h}^{-1}$) は T_s 303 K のときの標準モノテルペン発生値であり, Bao ら²⁵⁾は α -ピネンの場合スギ (*Cryptomeria japonica*) で 0.00955, ヒノキ (*Chamaecyparis obtusa*) で 0.0139, アカマツ (*Pinus densiflora*) で 0.0392, イネ (*Oryza sativa*) で $0.0018 \mu\text{mol g}_{\text{dw}}^{-1} \text{h}^{-1}$ と報告している. β は実験値であり 0.090 ²⁷⁾ が用いられている.

植物活性が高いとき, Fig. 4 のように森林大気中のイソプレン濃度は日中上昇するが, この傾向は季節を通じて見られるわけではなかった. オキシダント濃度に対してイソプレン発生が小さい場合日中濃度の上昇は見られない. ただし, イソプレンが発生し始める午前中オキシダント濃度が小さいと短時間高濃度になることが秋を中心にみられた. また, 2010 年 11 月に黄砂が飛来したが, このときオゾン濃度は普段考えられないほど極めて低くなった. このときにイソプレン濃度が著しく上昇した (Fig. 4 最下段).

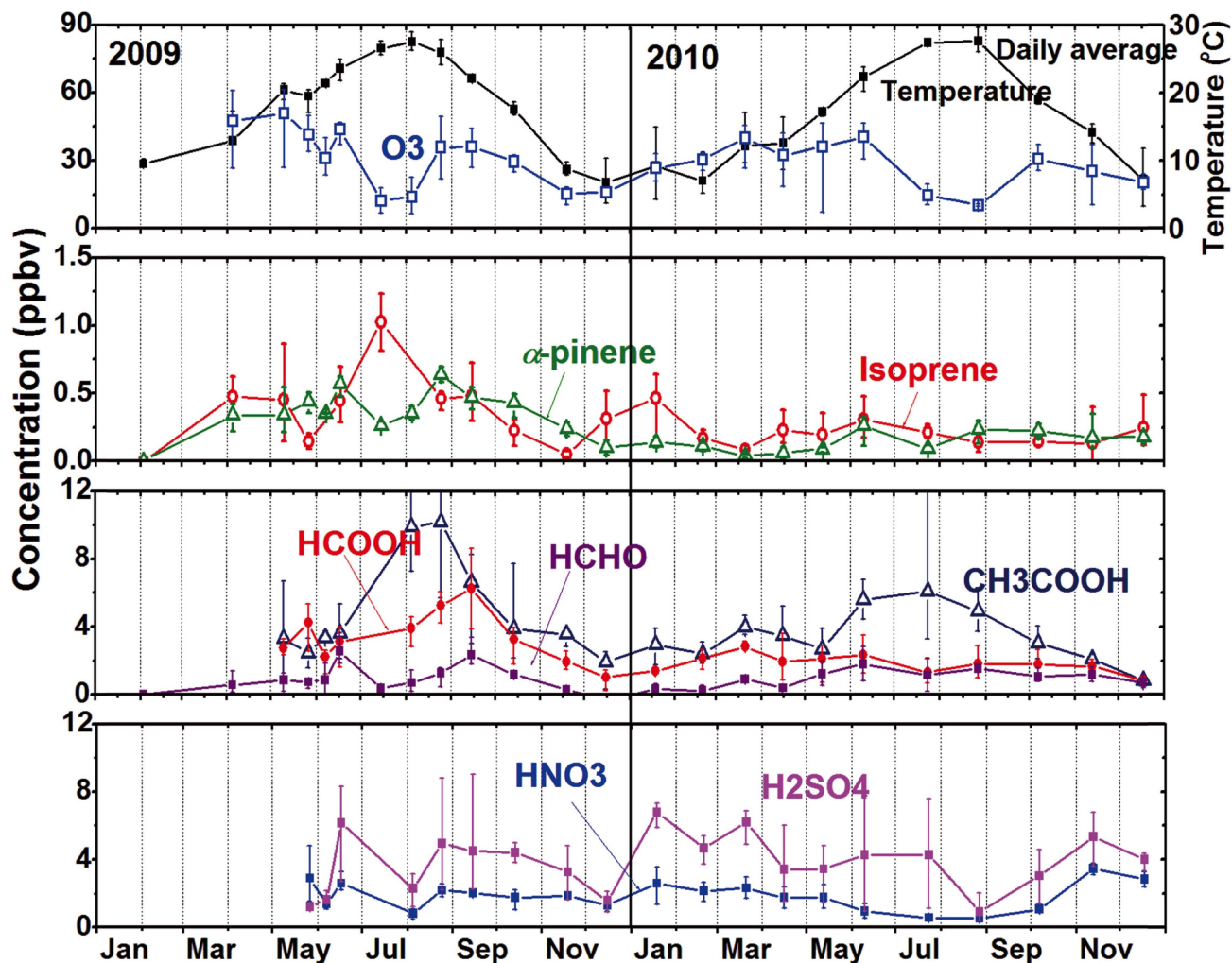


Fig. 5 Seasonal variation of forest air compounds obtained in 2009 and 2010

イソプレンのオゾンとの反応速度は低いとされるが、大気中のオゾン濃度とイソペン濃度の推移は逆の傾向になることが示された。黄砂の飛来時にオゾン濃度が極めて低いと同様にOHラジカルなど他のオキシダントも消費されており、その結果イソプレンの分解が妨げられたものと考えられる。

森林中のイソペン・ α -ピネンの濃度推移は、上述のように発生過程とともに消失過程も反映している。すなわち、イソペンは日中のみ発生し、かつ日照強度に応じて濃度が上昇し、夜間はほとんどみられない。一方 α -ピネンの場合は気温の高い日中に発生量が増えるが、同時に日中はOHラジカルやオゾン濃度が高くして分解が進み、むしろ夜間に高い濃度がみられたと考えられる。

本キャンペーンは軌道に乗り出してからおよそ2年間継続された。各成分の平均濃度の推移をプロットするとFig. 5のようになった。季節変動をみると、BVOCsはやはり植物の活動に応じて生じるのでその濃度は夏高く冬低い傾向がみられる。ただし、2009年に比べて2010年のBVOCsの濃度は季節を通じて比較的低かった。オゾン濃度も2010

年は低く、2006～2007年をピークに年々減少している傾向がみられる。有機酸やホルムアルデヒドもやはりBVOCsの季節推移と類似の傾向を示しており、有機酸やアルデヒドがBVOCsからの二次生成物であることがうかがえる。また春から夏にかけて、硫酸・硝酸などの無機酸に比べると有機酸の濃度が高く、夏季における森林大気の酸の量は有機酸が支配的であることが示された。

3.3 イソペン・テルペンの生成と消失

以上のように、森林大気中の各種化学物質濃度の推移について実データをもとに議論することができた。また、本項ではこのデータからイソペンと α -ピネンの発生量について推定を試みる。単位時間当たりのイソペン濃度 C ($\mu\text{mol m}^{-3}$) の変化 dC/dt ($\mu\text{mol m}^{-3} \text{h}^{-1}$) は、発生速度 E や消失反応の速度定数 k を用いて次のように表される。

$$\frac{dC}{dt} = \alpha E / H - (k_c C + k_{\text{OH}} C[\text{OH}] + k_{\text{O}_3} C[\text{O}_3] + k_{\text{NO}_3} C[\text{NO}_3] + k_x C[x]) \quad (6)$$

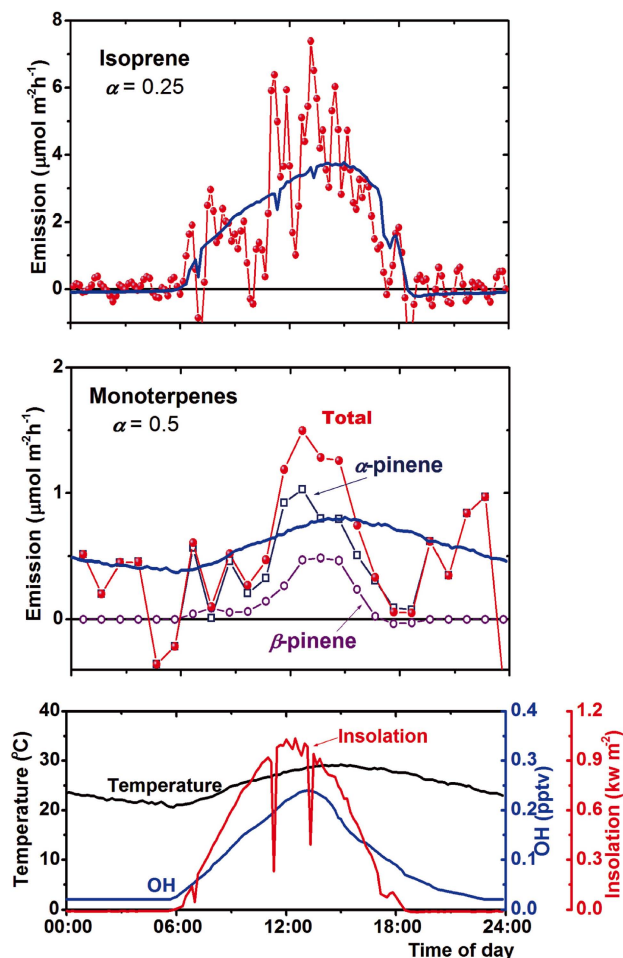


Fig. 6 Emissions of isoprene and monoterpenes in the forest simulated from changes in the concentrations (circles) and from insolation and temperature with Guenther equation (lines). Curves in the bottom panel are used data of temperature, OH radical level, and insolation.

E はイソプレンの発生速度 ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$), α は発生量の内カノピー (樹冠) の下側で放散する割合, H はカノピーの高さ (m), $k_e C$ はカノピーの内側から外への放散量 ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$), $k_{\text{OH}} C[\text{OH}]$, $k_{\text{O}_3} C[\text{O}_3]$, $k_{\text{NO}_3} C[\text{NO}_3]$, $k_x C[x]$ はそれぞれ, OH ラジカル, オゾン, NO_3 と, それ以外の化学種との反応での消失量 ($\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$) を表す。右式かつこの内, 森林外への放散 $k_e C$, NO_3 との反応 $k_{\text{NO}_3} C[\text{NO}_3]$, 未知化学種との反応 $k_x C[x]$ を無視し, 便宜上森林内濃度変化が発生速度と OH ラジカル・オゾンとの反応のみで決まるとする。この場合式 (6) は

$$\frac{dC}{dt} = \alpha E / H - (k_{\text{OH}} C[\text{OH}] + k_{\text{O}_3} C[\text{O}_3]) \quad (7)$$

と表すことができる。ここで, 式 (7) を変形すると,

$$E = \left(\frac{dC}{dt} + k_{\text{OH}} C[\text{OH}] + k_{\text{O}_3} C[\text{O}_3] \right) H / \alpha \quad (8)$$

となり, 式 (8) より, 発生速度 E を求めることができる。イソプレンの OH ラジカル, オゾンとの反応速度定数 (25°C) を $\text{cm}^3 \text{molecules}^{-1} \text{s}^{-1}$ で表すと $k_{\text{iso(OH)}} 1.01 \times 10^{-10}$, $k_{\text{iso(O}_3\text{)}} 1.17 \times 10^{-17}$ である。また, α -ピネンについても同様に $k_{\text{ap(OH)}} 1.21 \times 10^{-11}$, $k_{\text{ap(O}_3\text{)}} = 1.01 \times 10^{-15}$ である。カノピー内放散率 α については, カノピー上面の太陽光授面で発生が多いイソプレンの場合 0.25, 光合成過程と無関係な α -ピネンの場合 0.5 と仮定した。

発生量が多い夏季, 晴天の続いた 2009 年 8 月 25 日のデータ (Fig. 4) を用いて上記のモデルでシミュレーションを行った。Fig. 6 に計算で求めた 1 時間あたりのイソプレンと α -ピネンの発生量を示す。一方, 式 (2), (3) のとおり, イソプレン, ピネンの放出量は理論上日射量と気温に依存する。これらの式と当日実測した日射量, 気温からシミュレーションした結果も Fig. 6 に示すが, 計算に用いたオゾン, 気温, OH ラジカルの濃度も併せて示す。気温とオゾンは実測値であり, OH ラジカル濃度は Ren らの報告²⁸⁾²⁹⁾より引用し, EF_{iso} には観測所の植生に近い (ツブラジイ, スダジイ *Castanopsis cuspidata* var. *sieboldii*) の値 0.0074 ³⁰⁾, EF_{mono} には $0.0015 \mu\text{mol g}_{\text{dw}}^{-1} \text{h}^{-1}$ (クスギ) の値, FBD には Benjamin³¹⁾ が natural forest の値として用いた 555 g m^{-2} を採用した。濃度推移から算出したものと日射量・気温から算出した発生量は似通ったパターンとなり, 上記のシミュレーションの妥当性も示された。カノピー内大気 of イソプレン濃度から求めたイソプレン発生量は, 日の出とともに立ち上がり正午過ぎにピークを迎えて日没とともにほぼ 0 となる。これはイソプレンの発生メカニズムから推論される発生パターンとほぼ同じである。極大は日射強度が大きくかつ気温の高い時刻に得られている。イソプレンの場合日中 $k_{\text{iso(OH)}} [\text{OH}] \gg k_{\text{iso(O}_3\text{)}} [\text{O}_3]$ となりオゾンによる消失の割合は小さい。例えば, 各オキシダントの典型的な濃度 (OH 0.2 pptv, O_3 60 ppbv at 25°C , 1 atm) で考えると, $k_{\text{iso(OH)}} [\text{OH}] 5.0 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ に対し $k_{\text{iso(O}_3\text{)}} [\text{O}_3]$ は $1.7 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ となり, オゾンによるイソプレンの分解は OH による分解の 1/3000 である。すなわち, イソプレンの消失のほとんどは OH ラジカルとの反応による。これに対し α -ピネンの場合 OH ラジカルおよびオゾンとの反応が 2 : 1 程度でオゾンも日中の α -ピネンの消失に寄与している。

本結果を積算するとイソプレン $31 \text{ mol km}^{-2} \text{d}^{-1}$ ($2.1 \text{ kg km}^{-2} \text{d}^{-1}$), α -ピネン $9.5 \text{ mol km}^{-2} \text{d}^{-1}$ ($1.3 \text{ kg km}^{-2} \text{d}^{-1}$) という 1 日当たりの発生量を得た。対照として, 代表的な人為的 VOC のトルエンについて環境省が発表している国内年間放出量から単位面積当たり平均放出量を算出すると, $17 \text{ mol km}^{-2} \text{d}^{-1}$ ($1.6 \text{ kg km}^{-2} \text{d}^{-1}$) となり, 森林面積が国土の 9 割であることを考えると揮発性有機化合物のうちイソプレンや α -ピネンなど植物起源物質の寄与が大きいことがわかる。

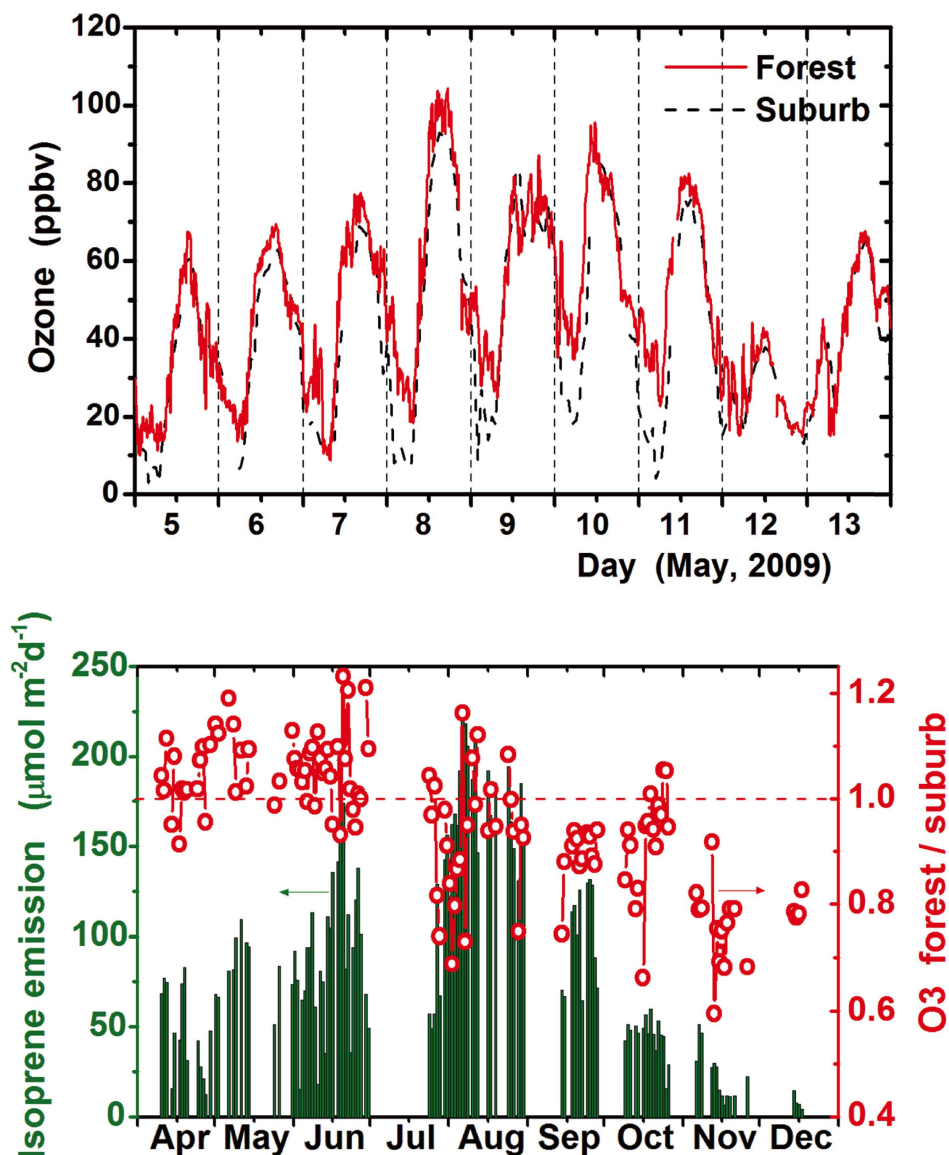


Fig. 7 Ozone concentration and isoprene concentration

Top: ozone concentration inside and outside of forest. Bottom: Isoprene emission and ozone amplification obtained in 2009. Isoprene emissions were obtained by eq. 2 from forest temperature and insolation data. Daily ozone concentration is average of daytime from 11 to 18 o'clock.

3・4 植物起源揮発性有機化合物の大気環境への影響

本研究を始めたきっかけは、西日本における最近の高濃度オキシダントは大陸性オキシダントの飛来とともにこれらが地域性の物質と相互作用によって増幅しているのではないかという疑問であった。実際 BVOCs の放出が起きている森林内でのオゾンレベルについて調べてみた。著者らの観測地点から 3 km 北東、立田山の森林から外れた郊外に大気環境測定局があるが、5 月など植物が活性な時期には郊外よりも森林内オゾン濃度のほうが高い時期があった。特に 2009 年 5 月に顕著であったのでその 9 日間のデータを Fig. 7 上段に示す。森林大気中のオゾン濃度は日中郊外よりも高くなるとともに夜間の減衰も緩やかである。森林内は木々によるひさし、いわゆるカノピーに覆われてい

るので、外界との空気の交換が進みにくいのも要因の一つと考えられるが、同時に BVOCs によるオゾンの増幅が起きていることもこの実データから示唆される。ローカルなオゾン濃度は風速など気象条件の影響を受けやすいが³²⁾、森林内では風も弱いと考えられる。オゾン増幅の機構については未解明なところもあるが、BVOCs の光化学反応で生じた RO_2 ラジカルが NO を消費するとともに OH ラジカルを生成しこれがさらに BVOCs を分解する連鎖反応の中、 NO が消費して O_3 の消失反応 ($\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$) を妨げるためであると言われている³³⁾。その結果 O_3 の生成と消失のバランスがシフトし O_3 濃度が上昇する。イソプレンの最大オゾン増幅係数は 13 mol/mol (9.1 g/g)³⁴⁾とされており、BVOCs の中でも比較的大きな値で

ある。すなわち、イソプレンが1分子放出されるとオゾン分子が最大13分子生成するということである。はたしてイソプレンの生成がどれほどオゾン濃度に影響しているかを示したのがFig. 7下段である。式(2)より算出した1日当たりのイソプレン発生量と日中(11~18時)の森林/郊外オゾン濃度の比をプロットした。長期的にみるとイソプレンの発生量とオゾン比(森林/郊外)はともに夏に高くなっている。春はイソプレン量に対してオゾンの森林/郊外比が高くなっているが、この期間、春から初夏の若葉の活性は夏から秋にかけての古い葉に比べ、実際の光合成活性が高いのが原因ではないかと考えている。また、短い期間の日々の変動でもイソプレン発生の高い日に森林オゾン比が高くなる連動傾向がみられる。このようにイソプレン発生量と森林内オゾン濃度には正の相関があることが示された。すなわち、イソプレン発生のオゾン増幅への寄与を示唆する実大気データを得ることができた。さらに、イソプレンなどのBVOCsは二次粒子の生成にも寄与しており^{35)~37)}、今後BVOCsから派生するRO₂ラジカル³⁸⁾なども含めイソプレンの分布や動態に関する調査・研究が求められると考えられる。

4 結 言

SCTS-CL法を森林内イソプレンのモニタリングに最適化し、ppbvレベルのイソプレンを10分ごとに測定することが可能になった。本装置を森林内の施設に設置し、2年あまりにわたりモニタリングを繰り返し森林内大気の化学物質の挙動を把握した。イソプレン濃度は日中高くなり夜間はほとんど見られない。逆に α -ピネンは夜間に濃度が高くなる傾向が見られた。このように放出と分解が複雑に絡み合っている森林内大気BVOCsやその二次物質の濃度が決定されている。今回、総合的な森林内大気モニタリングを通して森林内化学物質の推移を体系的に明らかにすることができた。

謝 辞

森林内における測定は独立行政法人森林総合研究所九州支所が管理する実験林内の立田山環境計測室にて行ったのでここに感謝する。また、株式会社ラウンドサイエンスのご厚意により長期にわたりポータブルGCを使用させていただいたことに感謝する。本研究は科学研究費補助金基盤研究(C) No. 21550087の補助を受け行った。

文 献

- 1) K. Yamaji, T. Ohara, I. Uno, J. Kurokawa, P. Pochanart, H. Akimoto: *J. Geophys. Res.*, **113**, D08306 (2008).
- 2) 早川和一, 鳥羽 陽, 亀田貴之, 唐 寧: 分析化学(*Bunseki Kagaku*), **56**, 905 (2007).
- 3) A. H. Goldstein, I. E. Galbally: *Environ. Sci.*

- Technol.*, **41**, 1514 (2007).
- 4) G. D. Silva, C. Graham, Z.-F. Wang: *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 250 (2010).
 - 5) K. Toda, P. K. Dasgupta: *Chem. Eng. Commun.*, **195**, 82 (2008).
 - 6) M. A. K. Azad, S. Ohira, K. Toda: *Anal. Chem.*, **78**, 6252 (2006).
 - 7) S. Ohira, J. Li, W. A. Lonneman, P. K. Dasgupta, K. Toda: *Anal. Chem.*, **79**, 2641 (2007).
 - 8) K. Toda, K. Yoshioka, K. Mori, S. Hirata: *Anal. Chim. Acta*, **531**, 41 (2005).
 - 9) S. Dong, P. K. Dasgupta: *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 637 (1986).
 - 10) E. Yamada, K. Matsushita, M. Nakamura, Y. Fuse, S. Miki, K. Fujimoto, H. Morita, O. Shimada: *Environ. Sci.*, **13**, 277 (2006).
 - 11) K. Toda, S. Ohira: *Anal. Chim. Acta*, **511**, 3 (2004).
 - 12) S. Ohira, K. Toda: *Lab Chip*, **5**, 1381 (2005).
 - 13) S. Ohira, K. Toda: *Anal. Sci.*, **22**, 61 (2006).
 - 14) S. Ohira, K. Toda: *Anal. Chim. Acta*, **619**, 143 (2008).
 - 15) K. Toda, Y. Hato, S. Ohira, T. Namihira: *Anal. Chim. Acta*, **603**, 60 (2007).
 - 16) S. Ohira, K. Someya, K. Toda: *Anal. Chim. Acta*, **588**, 147 (2007).
 - 17) K. Toda, T. Koga, J. Kosuge, M. Kashiwagi, H. Oguchi, T. Arimoto: *Anal. Chem.*, **81**, 7031 (2009).
 - 18) K. Toda et al., in preparation.
 - 19) K. Toda, T. Obata, V. A. Obolkin, V. L. Potemkin, K. Hirota, M. Takeuchi, S. Arita, T. V. Khodzher, M. A. Grachev: *Atmos. Environ.*, **44**, 2427 (2010).
 - 20) S. Juuti, J. Arey, R. Atkinson: *J. Geophys. Res.*, **95**, 7515 (1990).
 - 21) A. B. Guenther, R. K. Monson, R. Fall: *J. Geophys. Res.*, **96** (1991) 10799.
 - 22) S. N. Matsunaga, T. Mochizuki, T. Ohno, Y. Endo, D. Kusumoto, A. Tani: *Atmos. Poll. Res.*, **2**, 16 (2011).
 - 23) A. B. Guenther, C. N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W. A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor, P. Zimmerman: *J. Geophys. Res.*, **100**, 8873 (1995).
 - 24) A. B. Guenther, P. R. Zimmerman, P. C. Harley, R. Monson: *J. Geophys. Res.*, **98**, 12609 (1993).
 - 25) H. Bao, A. Kondo, A. Kaga, M. Taga, K. Sakaguchi, Y. Inoue, Y. Shimoda, D. Narumi, T. Machimura: *Environ. Res.*, **106**, 156 (2008).
 - 26) B. Bonsang, V. Gros, I. Peeken, N. Yassaa, K. Bluhm, E. Zoellner, R. Sarda-Estève, J. Williams: *Environ. Chem.*, **7**, 554 (2010).
 - 27) T. M. Ruuskanen, H. Hakola, M. K. Kajos, H. Hellén, V. Tarvainen, J. Rinne: *Atmos. Environ.*, **41**, 5807 (2007).
 - 28) X. Ren, H. Harder, M. Martinez, R. L. Leshner, A. Oliger, J. B. Simpas, W. H. Brune, J. J. Schwab, K. L. Demerjian, Y. He, X. Zhou, H. Gao: *Atmos. Environ.*, **37**, 3639 (2003).
 - 29) X. Ren, W. H. Brune, J. Mao, M. J. Mitchell, R. L. Leshner, J. B. Simpas, A. R. Metcalf, J. J. Schwab, C. Cai, Y. Li, K. L. Demerjian, H. D. Felton, X. Zhou, J. Hou: *Atmos. Environ.*, **40**, 8252 (2006).
 - 30) P. Tambunan, S. Baba, A. Kuniyoshi, H. Iwasaki, T. Nakamura, H. Yamasaki, H. Oku: *Chemosphere*, **65**, 2138 (2006).

- 31) M. T. Benjamin, M. Sudol, D. Vorsatz, A. M. Winer : *Atmos. Environ.*, **31**, 3087 (1997).
32) 松田敏英, 平川 剛, 佐久川 弘 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **54**, 325 (2005).
33) R. Atkinson, J. Arey : *Atmos. Environ.*, **37**, 197 (2003).
34) W. P. Carter : *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **44**, 881 (1994).
35) B. K. Pun, S.-Y. Wu, C. Seigneur : *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3586 (2002).
36) R. Pathak, N. M. Donahue, S. N. Pandis : *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 5081 (2008).
37) H.-J. Lim, A. G. Carlton, B. J. Turpin : *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 4441 (2005).
38) 澤田寛己, 野間口知基, 興津健二, 竹中則訓, 坂東博 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 1087 (2004).

On-site Multi Monitoring of Isoprene and Related Compounds in Forest Air

Kei TODA¹, Kazutoshi HIROTA¹, Wataru TOKUNAGA¹, Daisaku SUDA¹,
Yosuke GUSHIKEN¹ and Shin-Ichi OHIRA¹

¹ Department of Chemistry, Kumamoto University, 2-39-1, Kurokami, Kumamoto-shi, Kumamoto 860-8555

(Received 10 December 2010, Accepted 30 January 2011)

A novel analytical instrument has been developed for simple near-real time measurements of isoprene, and was applied to on-site analysis of forest air. Isoprene contained in sample air was trapped for 4 min and thermally desorbed to introduce it into a chemiluminescence cell. In this single column trapping/separation chemiluminescence (SCTS-CL) method, isoprene in ppbv level could be measured every 10 min with a limit of detection of 0.15 ppbv. In a plant chamber experiment, the isoprene concentration increased with light irradiation and decreased in the dark. The chamber experiment results by SCTS-CL agreed well with those obtained by thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. In field analysis conducted in forest, isoprene concentration increased in the daytime and not found in the nighttime. On the other hand, α -pinene concentration was higher during the night compared to that in the day; probably because α -pinene emitted whole day and its decomposition was higher during the day. Other than isoprene, formaldehyde, ozone, nitrogen oxides, organic and inorganic acids were monitored simultaneously in the forest campaign, and daily variations and seasonal variations are discussed. Model of emission and decomposition was considered and daily variation of emission rates were simulated from changes in the concentrations of isoprene and α -pinene. The amplification of oxidants by BVOCs is discussed based on the field experimental results.

Keywords : isoprene and pinenes ; formaldehyde ; biogenic volatile organic compounds ; single column trapping/separation chemiluminescence ; amplification of oxidants in forest air.