

チャンバー実験による生物起源 VOC のオゾン生成能評価

松永 壮 石倉 淳士 齊藤 伸治 上野 広行

要 旨

東京都における大気中オキシダント濃度の低減は十分でなく、光化学スモッグ注意報も毎年発令されている。こうした背景から、オキシダントの削減対策としてその原因物質である揮発性有機化合物(VOC)及び窒素酸化物(NO_x)の削減努力がなされてきた。人為起源 VOC の排出は大幅に削減されている一方で、樹木は反応性の高い VOC (生物起源 VOC: BVOC) を放出することが知られている。そこで本研究では、都市緑地や街路樹など、都市に生育する樹木から放出された BVOC がオキシダント生成にどの程度寄与するのかを知るために、チャンバー実験を行った。江東区で採取した都市大気に 2~10 ppb 相当のイソプレン (最も放出量が大きな代表的 BVOC) を添加してチャンバーに入れ、紫外線照射を行ったところ、イソプレン添加なしの場合に比べて 30%以上のオゾン濃度増加が確認された。

キーワード: オキシダント生成、オゾン、イソプレン、実大気チャンバー

1 はじめに

都内大気中のオキシダント濃度について、その低減はまだ十分ではなく、光化学スモッグ注意報が毎年発令されている状態が続いている。光化学スモッグの原因であるオゾンの生成は、揮発性有機化合物(VOC)と窒素酸化物(NO_x)の光化学反応によって起こることが分かっている。人為起源 VOC の排出はすでに 2000 年に対して 2010 年において約 40%程度削減されている¹⁾。その一方で、樹木は反応性の高い VOC (生物起源 VOC: BVOC) を放出することが知られている。したがって、都市緑地や街路樹などから放出された反応性の高い BVOC による大気化学反応によってオゾンが生成されていることが考えられる。一方で森林を主な発生源とする BVOC について、都市大気中での挙動を研究した例はほとんどない。これらの背景から、本研究では都市大気の中で BVOC がオゾンを生成するのか、その影響はどの程度なのかを確認するために、実大気を用いたチャンバー実験を行った。

2 実験の内容

(1) 実験用空気の調製

実験用空気は、実大気にイソプレン (C_5H_8 : 代表的な BVOC で最大の放出量を持つ²⁾) を添加したものと何も添加しないものを用意した。添加量は、チャンバー内のイソプレン濃度が 2 ppb 及び 10 ppb 相当とした。実験用

の実大気は研究所がある江東区の都市大気を吸引し、これを用いた。実験用空気を調製する装置の概略は図 1 に示した通りである。この装置の配管はすべてフッ素樹脂製のものをを用いた。

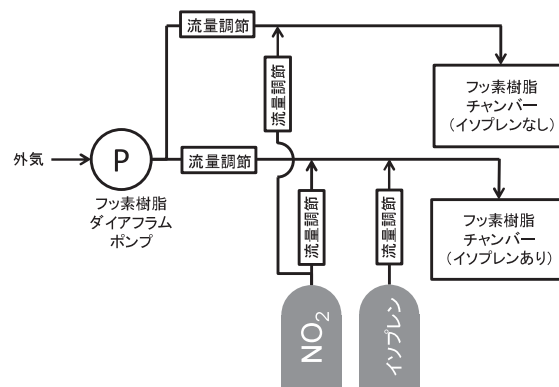


図 1 チャンバー実験で使用した実験空気調製装置の概略

沿道大気を再現するために NO_2 を添加した実験も行ったが、 NO_2 を添加しない実験も行った。本研究では、3つの実験条件で異なる実大気を用いて実験を行った。1. チャンバー内のイソプレン濃度が 10 ppb になるようにイソプレンを添加したチャンバーとコントロール (同時に吸引した実大気そのまま)、2. 同様にイソプレン 2 ppb 相当添加とコントロール、3. イソプレン 10 ppb 相当添加と、コントロール。イソプレン添加とコントロ

ールの両方に 50 ppb 相当の NO₂ を添加して行った。イソプレンの添加濃度は、典型的なイソペン放出樹種の夏季日中の条件でのイソペン放出量を約 23 μgC g⁻¹ h⁻¹ (葉の乾燥重量 g 当たり) として²⁾、チャンバー容量をもとに設定した。チャンバーの容量は約 80 リットルであり、チャンバー内にイソペン放出樹種の枝葉が茂った状態であった場合、内部にある葉の乾燥重量は 40 g 程度となる。上記の条件下でチャンバー内にイソペンが放出されると、1 分間でその濃度は約 4.8 ppm になる。実際の大气中ではこれが 1 分間で約 500~2000 倍に希釈されると仮定すると、チャンバー内に導入すべきイソペンの初期濃度は 2~10 ppb 程度と算出される。同時に、これらのイソペン濃度は、イソペン放出樹種で構成される (イソペンの分解が抑制された) 森林の大气に観測されるレベルの濃度でもある。

(2) 紫外線の照射

紫外線の照射は、東京都環境科学研究所のスモッグチャンバー内に、実験用空気を封入したフッ素樹脂製バッグをつるし、これを反応用チャンバーとした、スモッグチャンバーに備え付けの UV ランプ約 80 本により行った。この UV ランプによる紫外線照射でのチャンバー内の NO₂ 光解離定数 J_{NO_2} は、内田ら³⁾によると 0.35 min⁻¹ であることが分かっている。また、紫外線照射中のスモッグチャンバー内の気温は 35~36℃であった。

(3) 実験の再現性

チャンバーの容量が約 80 リットルと限られており、一度の測定に約 30 リットルの実験空気が必要なことから、チャンバー内空気の採取測定回数は 1 つのチャンバーにつき、2 回までとなってしまう。そのため、長時間にわたっての反応をある程度細かい時間間隔で観察するためには、複数のチャンバーから試料空気 (チャンバー内空気) を採取する必要がある。そこで本研究では、1 種類の実験空気につき、2 つのチャンバーを用いて合計 4 回の試料採取を行うこととした。これにより、実験開始直後、2 時間後、4 時間後及び 6 時間後の実験空気を採取することができる。

ただしこの方法を用いるには 2 つのチャンバー内で起こっている反応が同様であること、すなわち、実験の再現性が良好であることが保障されている必要がある。人工空気と 2,3-dimethyl-2-butene を用いた再現性実験の結果を図 2 に示した。

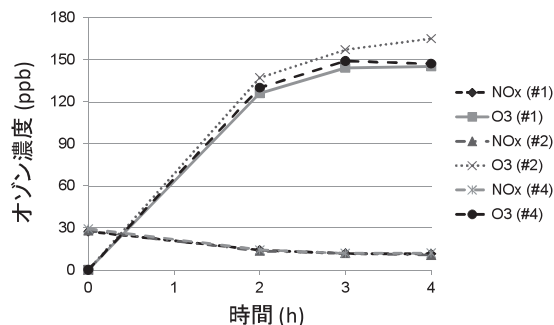


図 2 チャンバー内でのオゾン生成反応の再現性実験の結果

図 2 に示したとおり、オゾンの生成量及び NO_x の減少量は 3 つのチャンバーで非常によく一致した (変動係数は、オゾン濃度が 4.3~7.2%、NO_x 濃度が 0.85~5.8%)。その後に行った、実大気を用いた実験でも同様の結果を得ることができた。これらの結果から、本研究では、同条件にあるチャンバー内では同様に反応が進行するものとして、1 つの実験パターンについて 2 つのチャンバーを用いて、各チャンバーから 2 回ずつ、合計 4 回の試料採取を行うこととした。

(4) 実験空気の測定

実験空気については、オゾン、NO_x、イソペン及びホルムアルデヒド濃度を測定した。それぞれ、ダイレック社製 MODEL 1150、東亜 DKK 社製 GLN-254 (S)、Agilent 社製 7890GC-5975MSD 及び Aero Laser 社製 AL 4021 により測定を行った。チャンバーから実験空気を採取した際の配管について、概略図を図 3 に示す。

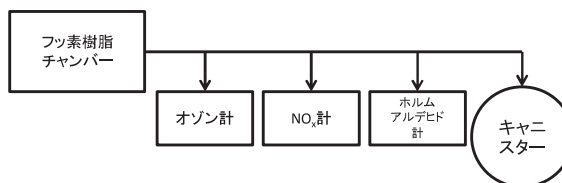


図 3 チャンバー内の実験空気の測定ラインの概略

実験空気の採取は、フッ素樹脂チャンバーに紫外線を照射しながら行った。イソペンはステンレスキャニスターに採取し、その後、ガスクロマトグラフ-質量分析計 (Agilent 社製 7890GC-5975MSD) により測定した (図 3)。

3 結果と考察

(1) オゾン濃度

10 ppb 相当のイソペンを添加した実験では、実大気のみ (コントロール) 及びイソペン添加大気のいず

れにおいても実験開始後、オゾン濃度の増加がみられた。この時の実験大気中の NO_x 及び NMHC 初期濃度は、それぞれ 41.6 ppb (現場で測定)、160 ppbC (大島局: NMHC の測定を行わなかったため最も近く、研究所から 2.4 km 離れた大島局の値を使用した。) であった。それぞれ、実験開始 2 時間後ではイソプレン添加の有無によるオゾン濃度の差異は明確でなかったものの、イソプレンを添加したチャンバーでは図 4 に示した通り、4 時間後からオゾン濃度の増加が顕著になった。この実験では、 NO_x の添加は行っておらず、実大気 (江東区の都市大気) にイソプレンを 10 ppb 相当添加したものと、実大気そのままのもの (control) の比較である。紫外線照射開始から 6 時間後には、イソプレンを添加したチャンバーでは、オゾン濃度が 202 ppb、コントロールでは 147 ppb となり、実に 37% の差がみられるようになった。このことは、イソプレンの添加がオゾン濃度の顕著な増加を引き起こしていることを示している。

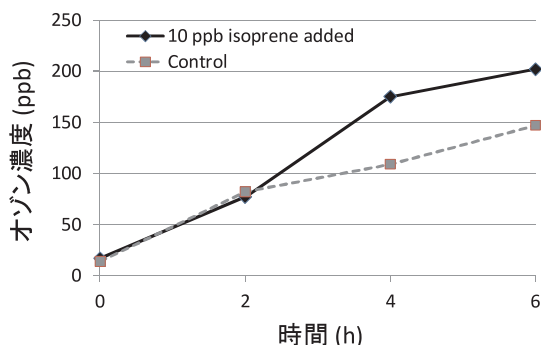


図 4 10ppb のイソプレンを添加した実験空気およびコントロール空気中のオゾン濃度の時間変化

イソプレンを 2 ppb 相当添加した時の結果を示す。この時の実験大気中の NO_x 及び NMHC 初期濃度は、それぞれ 46.7 ppb、260 ppbC (大島局: NMHC の測定を行わなかったため、大島局のデータを使用した) であった。 NO_x は現場で測定した。図 5 に示した通り、イソプレンの添加量が 2 ppb 相当の場合でもやはり紫外線照射開始から 4 時間後にイソプレンを添加したチャンバーのオゾン濃度がコントロールを上回り始め、照射開始 6 時間後では、イソプレンを添加したチャンバーではオゾン濃度が 196 ppb、コントロールで 167 ppb となり、イソプレンを添加したチャンバーのオゾン濃度が 17% 高くなった。

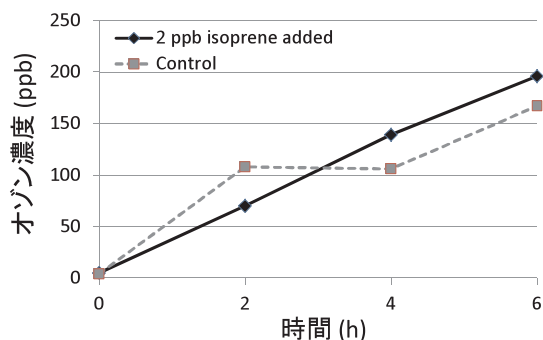


図 5 2ppb のイソプレンを添加した実験空気とコントロール空気中のオゾン濃度の時間変化

街路樹が放出する BVOC と沿道大気との反応を再現する目的で 10 ppb のイソプレンに加えて、50 ppb 相当の NO_2 を実大気に添加して紫外線照射した実験も行った。 NO_2 はコントロールにも添加した。この時の実験大気中の NO_x 及び NMHC 初期濃度は、それぞれ 78.1 ppb、210 ppbC (大島局) であった。その結果、 NO_2 を添加しなかった場合に比べて全体的にオゾン濃度は低くなった。このことは NO_2 の光解離によって生じる NO によるオゾンの分解によるものと考えられる。しかしながら、イソプレン添加によってオゾン濃度が高くなる傾向は変わらず、照射 6 時間後のオゾン濃度は、イソプレン添加、コントロールでそれぞれ、172 ppb 及び 116 ppb であった。イソプレン添加の場合は、コントロールに比べてオゾン濃度が 48% 高かったことになる (図 6)。

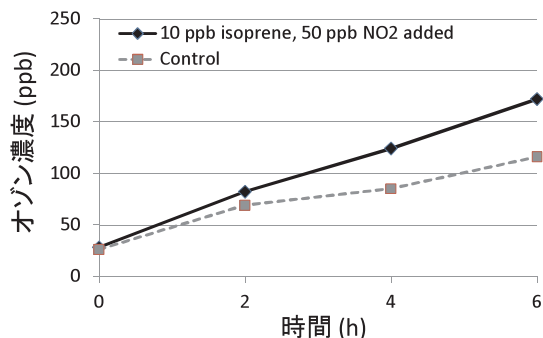


図 6 10ppb のイソプレンおよび 50ppb の NO_2 を添加した実験空気とコントロール空気中のオゾン濃度の時間変化

このように、イソプレンの添加量が少ない、2 ppb 相当の場合や NO_2 を添加することで沿道大気を再現した場合においても、イソプレンを添加すると光化学反応によって明らかにオゾン濃度が増加することが分かった。これは、街路樹のように緑地密度が高くない場合でも、

BVOC によるオゾン生成は無視できないことを示している。

(2) ホルムアルデヒド濃度

ホルムアルデヒドは、それ自体の毒性が高い⁴⁾だけでなく、オゾンの重要な前駆物質でもある⁵⁾。ホルムアルデヒドの発生源としては、建材からの揮発やディーゼル機関の排出ガスなど、直接的な発生源以外に、二次的な大気化学的生成が重視されている。多くの VOC が大気中で分解される際にホルムアルデヒドを生成するが、イソプレンもホルムアルデヒドの前駆物質として重要な VOC の一つである⁵⁾。したがって、オキシダント対策のみならず、大気質の改善という視点からも BVOC によるホルムアルデヒドの生成と挙動を理解することは重要である。

そこで本研究では、実験大気中のホルムアルデヒド濃度を測定し、その時間変化も観察した (図7)。

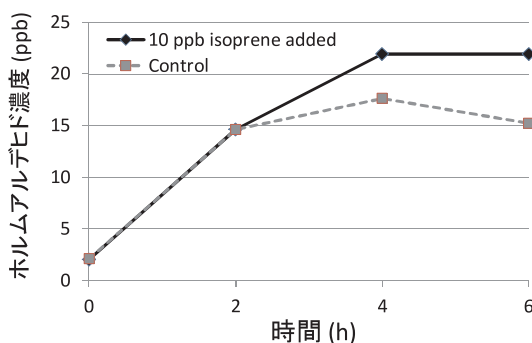


図7 10ppb のイソプレンを添加した実験空気とコントロール空気に含まれるホルムアルデヒド濃度の時間変化

オゾン同様に、イソプレンを添加した場合には、より高濃度のホルムアルデヒドが生成した。紫外線照射開始から6時間後ではホルムアルデヒド濃度が、イソプレン添加のチャンバーで21.9 ppb、コントロールでは15.2 ppbであり、イソプレンを添加した場合の方が44%高い濃度となった。また、コントロールでは紫外線照射開始4時間後よりも6時間後の方がホルムアルデヒド濃度が低くなっている。これは、ホルムアルデヒドの光分解によるものと考えられる。一方、イソプレン添加のチャンバーでは4時間以降も顕著な減少は見られない。これは、イソプレンが添加されたことによってホルムアルデヒドやホルムアルデヒドを生成する、イソプレンの2次、

3次生成物の生成が継続され、コントロールに比べて光分解の影響を小さくしているためであると考えられる⁵⁾。

この結果から、都市大気へBVOCが放出されると、オキシダントだけでなく、ホルムアルデヒドも生成することが分かった。

(3) NO_x濃度

NO_x濃度については、実験開始から6時間後までの間に半分以下に減少したが、イソプレンを添加した場合とコントロールの間には大きな違いがみられなかった。これは、イソプレンの分解によってNOが消費されてもラジカル反応を介してNO₂を生じたり、このNO₂がまた光解離してNOを生じるため、正味としてはイソプレンの添加があってもなくてもNO_x濃度には大きな差が出ないのではないかと考えられる。最終的には硝酸などのエアロゾル状物質に変わってチャンパー内壁に付着することで実験空気から失われるなどしてNO_x濃度が減少したと考えられる (図8)。

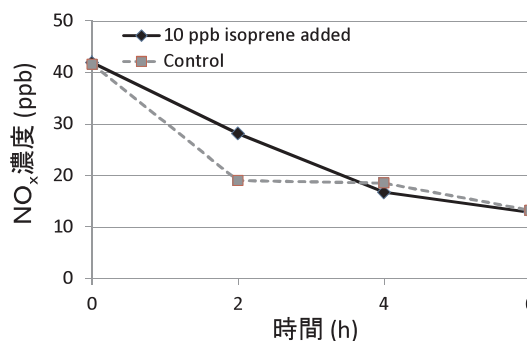


図8 10 ppb のイソプレンを添加した実験空気中のNO_x濃度の時間変化

(4) イソプレン濃度

イソプレンの大気寿命は1~2時間とされており、大気中では速やかに分解されるため都市大気中のイソプレン濃度は0.1 ppbにも満たないことが多い。先述の通り、本実験では典型的なイソプレン放出樹種のイソプレン放出量と街路樹の葉重量密度及び拡散と希釈を考慮して、2及び10 ppb相当のイソプレンを添加したが、本実験の結果でも実験開始2時間後には添加したイソプレンはほとんどなくなっていた (図9)。速やかに分解されたイソプレンは、2次、あるいはさらに3次の生成物を生成し、これらがまたオゾンやホルムアルデヒドの生成に寄与しているものと考えられる⁵⁾。実際の大気

では、日中は連続してイソプレンが放出され続けるため、オゾンやホルムアルデヒドの生成が継続的に起こることが考えられる。

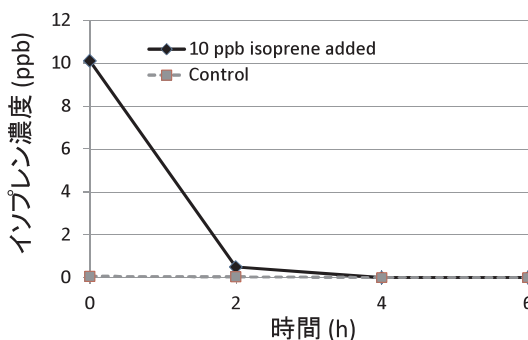


図 9 10ppb のイソプレンを添加した実験空気とコントロール空気中のイソプレン濃度の時間変化

4 まとめ

実際の都市大気に、代表的な BVOC であるイソプレンを添加して光化学反応実験を行った。イソプレンの添加量は、典型的なイソプレン放出樹種の日中のイソプレン放出量と街路樹での葉重量密度、及び拡散による希釈を考慮して決めた。イソプレンを添加した実験空気に紫外線を照射して、チャンバー内で光化学反応を起こさせた。反応実験は、イソプレンの添加量を 2 及び 10 ppb 相当、そしてイソプレン 10 ppb 相当に加えて NO₂ を 50 ppb 相当加えた条件で行った。その結果、いずれの場合でも、イソプレンを添加したチャンバーでオゾン生成が明らかに増加し、ホルムアルデヒドについても同様であった。加えて、イソプレンだけでなく NO₂ も添加して、街路樹からのイソプレン放出を模した実験では、イソプレンのみの場合に比べて、オゾン濃度のコントロールに対する増加量が大きかった。これは、街路樹から放出される BVOC は、オキシダント生成に大きな影響力を持っている可能性を示している。

イソプレン放出樹種には落葉広葉樹が多い。また、街路樹にも落葉広葉樹が多い。こうしたことから、街路樹から放出されるイソプレンによるオゾンやホルムアルデヒドの生成が都市大気では重要な過程である可能性が考えられた。今後、都市域の VOC 全体の中で BVOC が人為起源 VOC に対して無視できない量を占めていることを確かめるために、インベントリの整備が求められる。

参考文献

- 1) 中央環境審議会大気環境部会揮発性有機化合物抑制専門委員会, 今後の揮発性有機化合物(VOC)の排出抑制対策の在り方について(報告), pp 1 (2012)
- 2) Guenther A. et al.: Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), Atmos. Chem. Phys., 6, pp. 3181-3210 (2006)
- 3) 内田 悠太ら: スモッグチャンバーを使用した都市実大気に対する紫外線照射実験について, 東京都環境科学研究所年報, pp. 160-162 (2012)
- 4) Abdollahi, M. and Hosseini, A.: Encyclopedia of Toxicology (Third Edition), pp. 653-656 (2014)
- 5) Pang X. et al.: Contribution of isoprene to formaldehyde and ozone formation based on its oxidation products measurement in Beijing, China, Atmos. Environ., 43, pp. 2142-2147 (2009)