

〔報告〕

環境中の植物起源 VOC 濃度測定

石井真理奈 上野広行 石井康一郎

1 はじめに

東京都内では、光化学オキシダントは環境基準（1時間値が60ppb以下）を達成できないだけでなく、高濃度の光化学オキシダントが出現する日数が近年増加する傾向にある¹⁾。光化学オキシダント低減のためには、現状では、原因物質である揮発性有機化合物（VOC）の大気中濃度を低減させる必要がある¹⁾。

VOCには、トルエンなど人為起源のものだけでなく、イソプレンなど植物起源のものもある。植物起源VOCは大気中での反応性が高く、粒子状物質や光化学オキシダントの生成寄与が大きいとされており、今後VOC削減対策を進めるためには、濃度の実態を把握する必要がある。

植物起源VOCの放出量はイソプレンが最も多く次いでピネン等のモノテルペン類という報告がある²⁾。植物起源VOCのうち、イソプレンは光合成の副産物として放出されるVOCである。ピネンは主に松から、カンフェンは杉や檜（ひのき）などから放出される²⁾。リモネンはレモンなど柑橘類の果皮に含まれるほか、香料としても使用される。

当研究所においてもこれまでにVOC個別成分濃度を測定しているが、植物起源VOCについてはイソプレン、ピネンのみであった。また、測定結果の多くは24時間平均値であるが、光化学反応を考える際には、時間変化、特に昼間における濃度を把握することが必要である。そこで今回は、捕集法や測定法が明らかにされているイソプレン、 α -ピネン、 β -ピネン、カンフェン及びリモネンの5成分について時間帯別の濃度変化を調査した結果を中心に報告する。

2 実験

植物起源VOCは、イソプレン、 α -ピネン、 β -ピネン、カンフェン、リモネンの5種について測定した。植物起源以外のVOCとしては、トルエンなど107種について測定した。

測定対象化合物、捕集方法及び分析方法を表1に示す。VOCの捕集には、キャニスター、吸着材（TenaxTA）を充填した捕集管（Tenax管）、及びアルデヒド捕集用DNPH（ジニトロフェニルヒドラジン）カートリッジの3種を使用した。

表1. 測定したVOCとその捕集方法及び分析方法

群	化合物	捕集方法			分析方法		
		キャニスター	Tenax管	DNPHカートリッジ	GC/FID	GC/MS	HPLC
植物起源1	イソプレン	○				○	
植物起源2	α -ピネン、 β -ピネン、カンフェン、リモネン	○	○			○	
炭化水素1	エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、イソブタン、n-ブタン、アセチレン	○			○		
炭化水素2	トルエン、ヘキサンなど計47種	○				○	
ハロゲン	クロロメタン、HCFCなど計39種	○				○	
アルデヒド	ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド			○			○
アルコール、ケトン、エステル	イソプロパノール、アセトン、酢酸エチルなど計11種	○				○	
その他	アクリロニトリル	○				○	

VOC の分析には、GC/FID（水素炎検出器付ガスクロマトグラフ）、GC/MS（ガスクロマトグラフ質量分析計）、HPLC（高速液体クロマトグラフ）を使用した。

キャニスター捕集及び分析は、『環境省 環境大気中の揮発性有機化合物(VOC)濃度モニタリングに係る測定方法マニュアル(平成 20 年 3 月)』に準拠して行った。

Tenax 管捕集及び測定は、Tani らの方法³⁾で行った。なお、ヨウ化カリウムを用いたオゾンスクラバーからは植物起源 VOC のブランクが検出されたため、内径 3mm、長さ 10cm のガラス管に線状還元銅を 10 g 程度軽く充填し、オゾンスクラバーとして使用した⁴⁾。

DNPH カートリッジによるアルデヒドの捕集は、『環境省 有害大気汚染物質測定方法マニュアル(平成 9 年 2 月)』に準拠して行った。

VOC の採取は、平成 20 年度において各季節に 1 日ずつ行った(表 2)。採取時間は、6 時から 18 時は 3 時間毎に、18 時から翌朝 6 時は 12 時間、合計五つの時間帯に分けて行った(図 1)。

表 2. VOC 採取年月日

季節	採取日
夏	2008年9月3日
秋	2008年10月28日
冬	2009年1月15日
春	2009年3月17日



図 1. VOC 採取時間帯

採取地点は、都心である江東、都心と郊外の間である世田谷、郊外である八王子の 3 地点である(図 2)。採取地点周辺の状況を表 3 に示す。



図 2. VOC 採取地点

表 3. VOC 採取地点の場所、周辺環境、及び採取高さ

地点名	場所	周辺環境	採取高さ
江東	江東区大島	住宅及び中小工場	地表面
世田谷	世田谷区世田谷	住宅	地上 15 m
八王子	八王子市館町	草地	地表面

3 結果

植物起源 VOC 濃度の経時変化を図 3 に示す。植物起源 VOC の捕集方法は、イソプレンを除いてはキャニスターでは未確立であるため、本報告ではイソプレン以外は Tenax 管捕集による測定値を採用した。植物起源 VOC は、四季では夏季に高濃度であった。採取地点では、八王子において高濃度であった。VOC の種類では、イソプレンが特に高濃度であり、リモネン及び α -ピネンがやや高濃度で、 β -ピネン及びカンフェンは低濃度であった。特に、夏季の八王子の日中 6 時から 15 時においては、イソプレン濃度が 1ppb を超える濃度であった。冬季は、いずれの地点でもイソプレン濃度は 0.1ppb 以下と低濃度であった。

測定した全 VOC の濃度割合を図 4 に示す。夏季の八王子の日中では、測定した全 112 種類の VOC のうち植物起源 VOC の濃度割合は 5% 程度であった。濃度割合の高かったものは、植物起源以外の炭化水素であった。

測定した VOC 濃度から、大気のおキシダント生成能を推定した。推定には最大オゾン生成量⁵⁾(Maximum Incremental Reactivity) 係数を使用した。おキシダント生成能の化合物群別割合を図 5 に示す。夏季の八王子では、日中のおキシダント

ト生成能のうち植物起源 VOC の占める割合が 15 から 20%と推定され、植物起源 VOC の寄与が無視できない可能性が示唆された。

光化学オキシダント濃度は、VOC と NO_x の濃度比に左右されるため、NO_x 濃度を考慮して VOC の

オキシダント生成能を考慮することが望ましい。八王子では NO_x 濃度が江東及び世田谷の約 2 分の 1 であるため、八王子における植物起源 VOC のオキシダント生成に及ぼす影響は看過できない可能性がある。

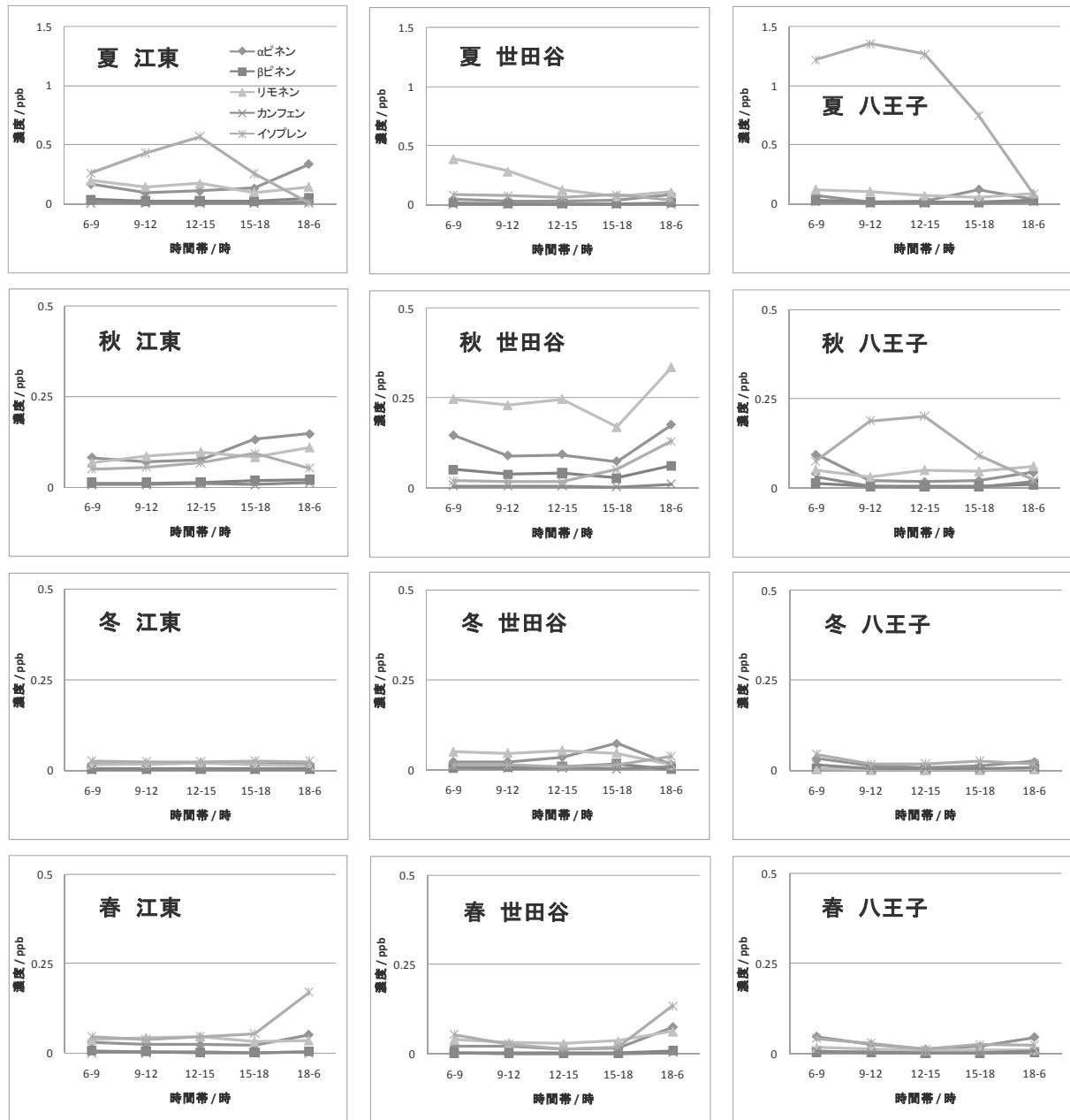


図 3. 時間帯及び成分毎の植物起源 VOC 濃度

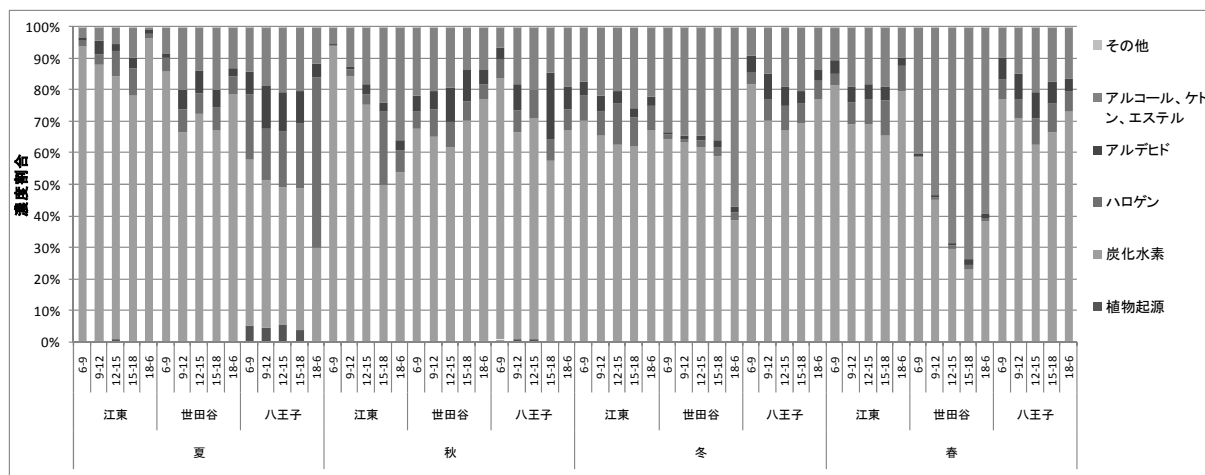


図4. 季節、場所、及び時間帯毎の濃度の化合物群別割合

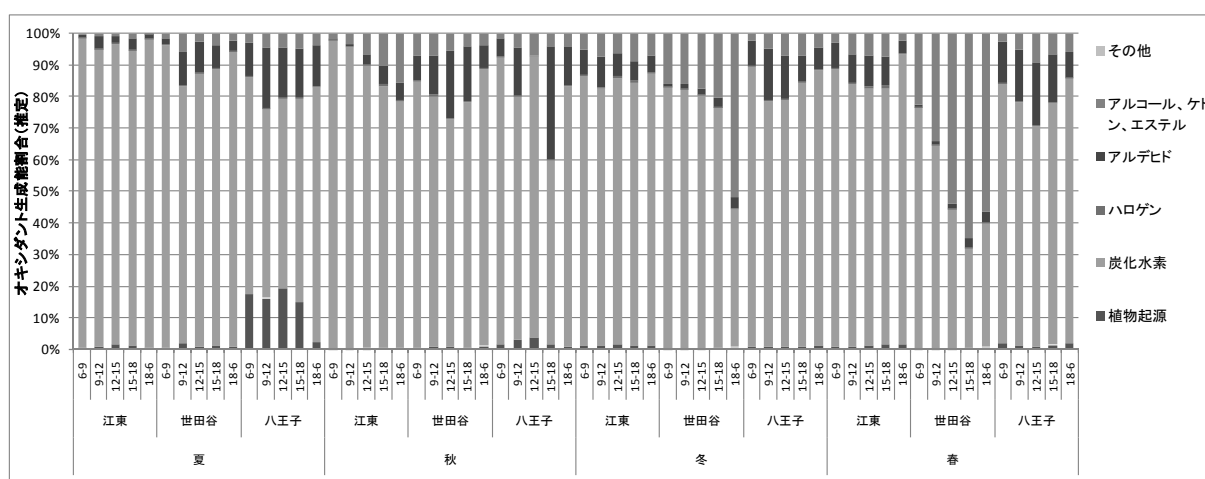


図5. 季節、場所、及び時間帯毎のオキシダント生成能の化合物群別割合

通常、植物起源 VOC は Tenax 管を用いて測定されるが、キャニスター法で測定できれば他の VOC と一斉分析が可能となる。そこで、これら 2 種の方法で捕集して植物起源 VOC 濃度を測定し、捕集方法による濃度の違いについて検討した。結果を図6に示す。カンフェン及び α -ピネンでは比較的相関が高かったが、 β -ピネン及びリモネンでは相関が低かった。採取地点、季節、時間帯による相関の違いは見られなかった。

α -ピネン及び β -ピネンについては、キャニ

スター法でも測定することが可能とされているが、今回の測定では、両手法による測定値は相関が低かった。原因究明と対策は今後の課題である。

4 まとめ

光化学オキシダントを考える上で、植物起源 VOC は、季節、場所、時間帯によっては、無視できない濃度レベルであることが示唆された。光化学オキシダント低減のためには、VOC のさらなる調査が必要である。

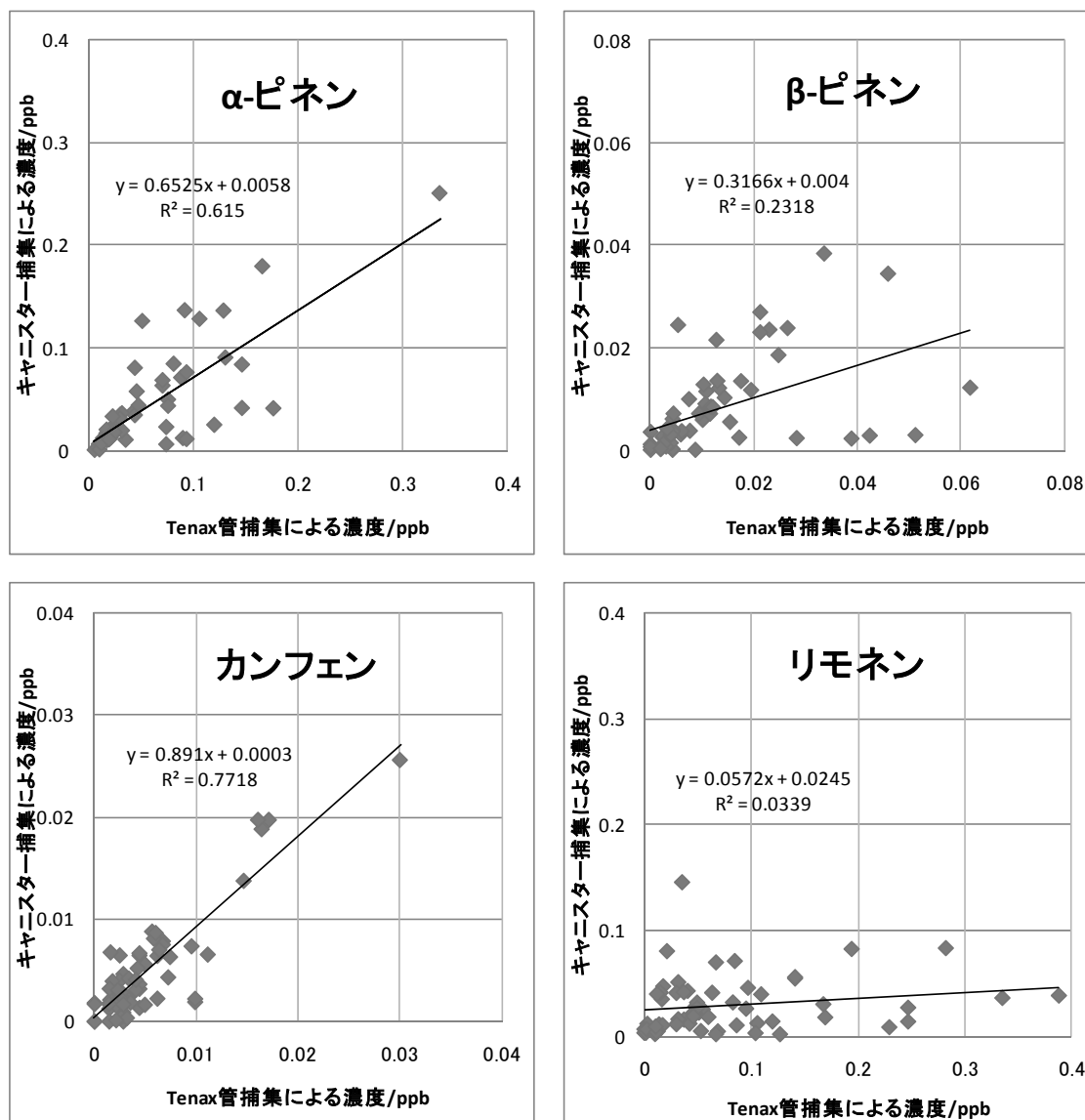


図6. キャニスター捕集による濃度と Tenax 管捕集による濃度の相関

参考文献

- 1) 東京都環境局環境改善部：光化学オキシダント対策検討会報告について、大気環境学会誌、第40巻 第6号、pp.A65-A67 (2005)
- 2) Guenther A., et al.,: A global model of natural volatile organic compound emissions, J. Geophys. Res., 100(D5), pp.8873-8892 (1995)
- 3) Tani A., et al.,: Monoterpene fluxes measured above a Japanese red pine forest at Oshiba plateau Japan, Atmospheric Environment, 36, pp.3391-3402 (2002)
- 4) 安達理文、桐栄恵美子、白砂裕一郎、平野耕一郎:大気中アルデヒド測定における湿度影響について、横浜市環境科学研究所年報、32, pp.92-93(2009)
- 5) Carter W. P. L., Chemical mechanism for VOC reactivity assessment, California Air Resources Board SAPRC-99 (2000)