

植物から放出される成分と大気環境との関わり

大気環境担当 佐坂公規

1 はじめに

私たちの身のまわりにある有機溶剤や揮発油、アルコールなど大気中に揮発しやすい有機化合物をまとめて揮発性有機化合物（VOC）といいます。これらは、ものを溶かしやすく、乾きやすい性質を活かし、工業的に用いられるケースが多いのですが、生活用品にも様々な VOC 成分が含まれており、よく使われているものだけで数百種類もあるといわれています。

一方、VOC 成分の中には、健康に有害なものや、夏場に濃度が上昇する光化学オキシダント（Ox、ほとんどがオゾン）、さらには微小粒子状物質（PM_{2.5}）などの原因となるものも含まれています。また近年の研究によれば、PM_{2.5} の生成には人為起源 VOC だけでなく、植物から放出される VOC（BVOC）も大きく関わっている可能性が指摘されています。そこで私たちは、光化学反応の状況を把握して解析を行うために大気中の VOC 成分を調べたり、実際に採取した PM_{2.5} の中に光化学反応などにより BVOC に由来する化合物（有機マーカー）がどれくらい含まれているかを調べています。この発表では、その一部についてご紹介します。

2 県内大気中における VOC 成分の調査研究

Japan AuTo Oil Program（JATOP）など、大気質シミュレーションによる自動車排出ガスの大気環境影響評価を行う研究プロジェクトの中で、シミュレーションモデルの構築や計算に必須となる入力データの整備が進められてきました。また、その一環として、BVOCを含む排出インベントリの整備も続けられてきました。BVOCには、反応性の高いイソプレンや、粒子化しやすいモノテルペン類、セスキテルペン類などがあり、その発生量は人為起源のVOC排出量を上回るとも言われています（図1）。

当センターでは、オゾン生成に関係するVOC成分に注目し、県内4地点（戸田、鴻巣、幸手、寄居）で約100種のVOC成分濃度を調べています。この調査では、真空容器（キャニスター：図2）に大気を採取して持ち帰り、ガスクロマトグラフ-質量分析装置（GC-MS）に接続して様々なVOC成分の

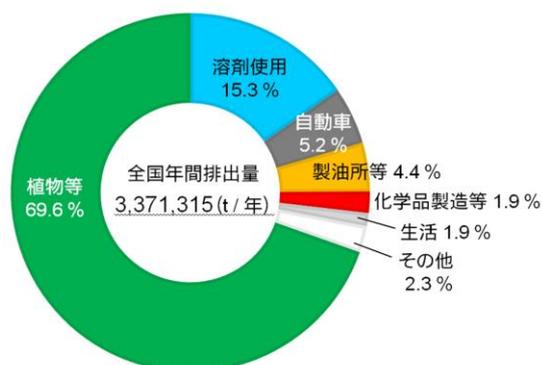


図1 VOC 全国年間排出量（2012年度）
（森川 2017¹⁾ を元に作成）



図2 キャニスター

濃度を測定します。VOCがオゾン生成に及ぼす影響の度合いはVOC成分ごとに異なるため、その指標として最大増加反応性（MIR）^{注1)} が用いられます。代表的なVOC成分のMIR値を図3に示しましたが、とりわけオレフィン類^{注2)} や芳香族^{注3)}、アルデヒド類^{注4)} はそれ以外の成分に比べて、高いMIRを有していることが分かります。この図では、人為起源のVOC成分をオレンジ色の棒で、またBVOC成分（イソプレン、 α -及び β -ピネン）を緑色の棒グラフで示していますが、これらのMIR値を人為由来のVOC成分のMIRと比べても大きな違いがないことも分かります。

成分ごとのMIR値をVOC成分の実濃度に乗じることで、大気中のVOCによるオゾン生成能を評価することができます。これまでの観測結果から、本県で大気中のオゾン濃度の上昇が見られるのは、暖候期（4月から9月まで）に限られることが分かっています。一例として、暖候期の鴻巣におけるオゾン生成能を図4に示しましたが、大気中のオゾン生成能は日中／夜間のいずれも芳香族が最も高く、次いでアルデヒド類、オレフィン類、パラフィン類の順となっています。したがって、暖候期における大気中のオゾン濃度の上昇を抑制するためには、オゾン生成能の高い芳香族やアルデヒド類の発生源対策が重要であると考えられます。

3 PM_{2.5} に含まれる BVOC 由来成分

オゾンの生成過程においては、大気中におけるVOC成分の化学反応に由来する低揮発性化合物が凝縮、粒子化することでPM_{2.5}も生成することが知られています。これについてもMIRと同じような考え方で有機エアロゾル生成能^{注5)}が推計され、あるいは実験的に求められています。代表的なVOC成分の有機エアロゾル生成能を図5に示します。人為起源のVOC成分をオレンジ色の棒で、またBVOC成分（イソプレン、 α -及び β -ピネン）を緑色の棒グラフで示していますが、BVOC成分も人為由来のVOC成分も有機エアロゾル生成能に大きな違いはなく、PM_{2.5}の生成に同じように寄与していることが推察されます。

このような背景から、光化学反応などによりBVOCが粒子化して生成したことを示す化合物（有機マーカ）が、実際に採取したPM_{2.5}の中にどれくらい含まれているかを調べた事例について紹介します。

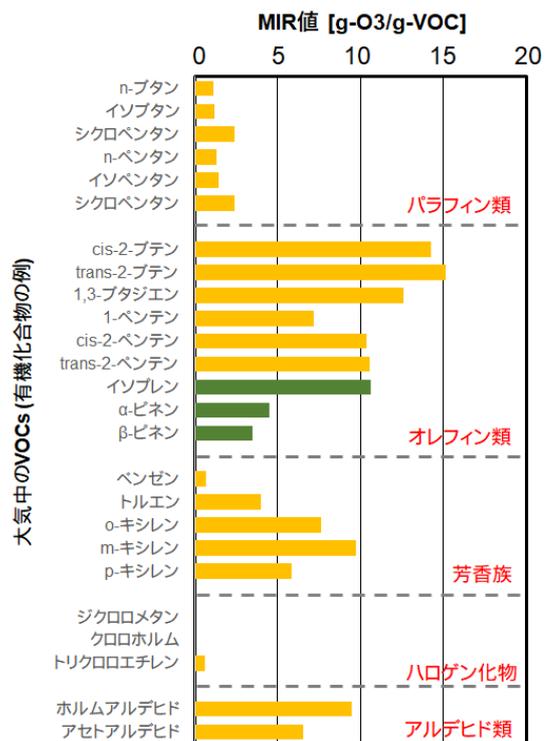


図3 代表的な大気中VOC成分のMIR (Carter 2009²⁾を元に作成)

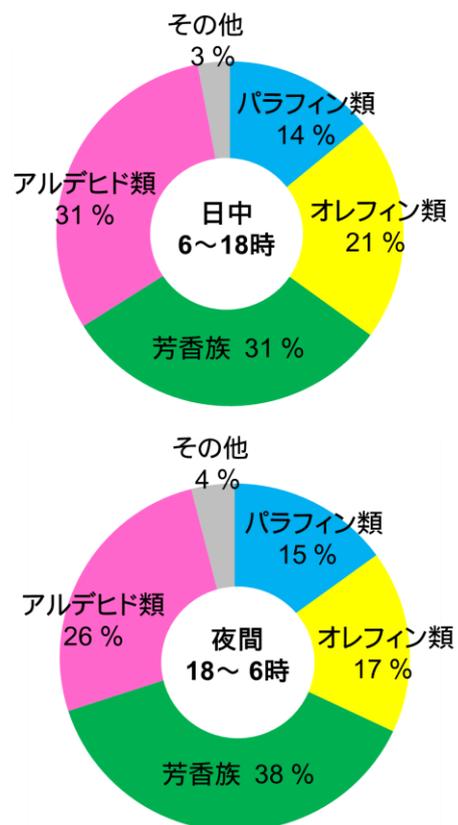


図4 暖候期の鴻巣における昼夜別のオゾン生成能 (2010~2016の平均)

PM_{2.5} 試料の捕集には、一般的な大気粉じんの採取装置（ハイボリウムエアサンプラー）を用います。しかし、そのままでは粒子の大きさ（粒径）に関係なく大気中に浮遊している粒子をすべて捕集してしまうため、捕集用フィルターの前段には粗大粒子を除くための分級器を装着し、フィルター上に PM_{2.5} のみを捕集できるようにします。捕集した PM_{2.5} 試料を有機溶媒で抽出した溶液をろ過、濃縮したのち、ここに含まれる有機マーカー化合物を分析に適した揮発性の高い化合物に変えて（誘導体化）から GC-MS で分析します。分析対象となる有機マーカーは、主に針葉樹から放出される α-ピネンからの二次生成に由来する *cis*-ピノン酸（図6①）や、主に広葉樹から放出されるイソプレンからの二次生成に由来する 2-メチルトトロール（図6②）などがよく用いられます。また、今回のテーマとは直接関連はありませんが、PM_{2.5} に対する植物性農業廃棄物などのバイオマス焼却の寄与を確かめるため、これに由来する有機マーカーのレボグルコサン（図6③）も同時に分析した報告例も多く見られます。

この方法を用いて、当センター生態園内のエコロッジ（平屋建の施設）の屋上で、2014年の夏季と秋季の日中/夜間に採取した PM_{2.5} 試料に含まれる有機マーカー（*cis*-ピノン酸、2-メチルトトロール及びレボグルコサン）について、大気中濃度の推移を調べた結果を図7に示します。夏季には、*cis*-ピノン酸と 2-メチルトトロールの濃度は、光化学反応が盛んな日中に増加し、夜間に減少するという変動を繰り返しました。また、夏季ほど顕著ではありませんが、同様の傾向が秋季にも見られることから、BVOC の光化学反応による粒子生成が秋季にも生じていることが分かりました（Sasaka et al. 2017⁴⁾）。さらに、図7に示したようにバイオマス焼却によって発生するレボグルコサンの濃度は、晩秋季には夏季の数十倍となっていることが分かり、晩秋季の PM_{2.5} 濃度にバイオマス焼却が大きく寄与していることを示していました。

夏季と秋季では、*cis*-ピノン酸と 2-メチルトトロールの濃度が逆転していますが、これは広葉樹の落葉に伴ってイソプレンの放出が抑制されるのに対し、落葉がほとんどない針葉樹では α-ピネンの放出が大きく変化しないことが一因と考えられます。また、これまで有機エアロゾル生成能がほとんどないと考えられていたイソプレンの二次生成化合物である 2-メチルトトロールが、とりわけ夏季の PM_{2.5} 中に相当量含まれているという結果から、夏季の光化学二次生成における BVOC の寄与が予想以上に大きい可能性があるため、さらに詳細な調査検討を進めていく必要があると考えられました。

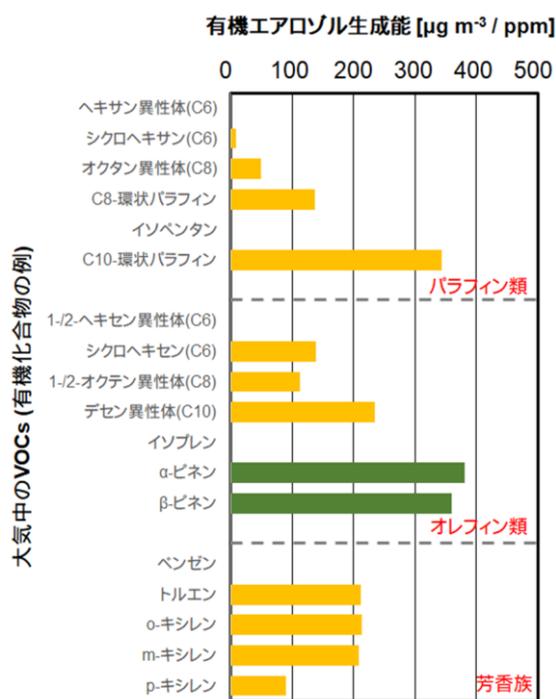


図5 代表的な VOC 成分の有機エアロゾル生成能 (Pandis 1992³⁾ を元に作成)

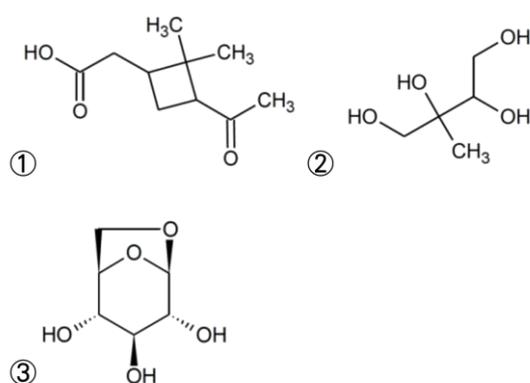


図6 分析対象有機マーカー

- ① *cis*-ピノン酸
- ② 2-メチルトトロール
- ③ レボグルコサン

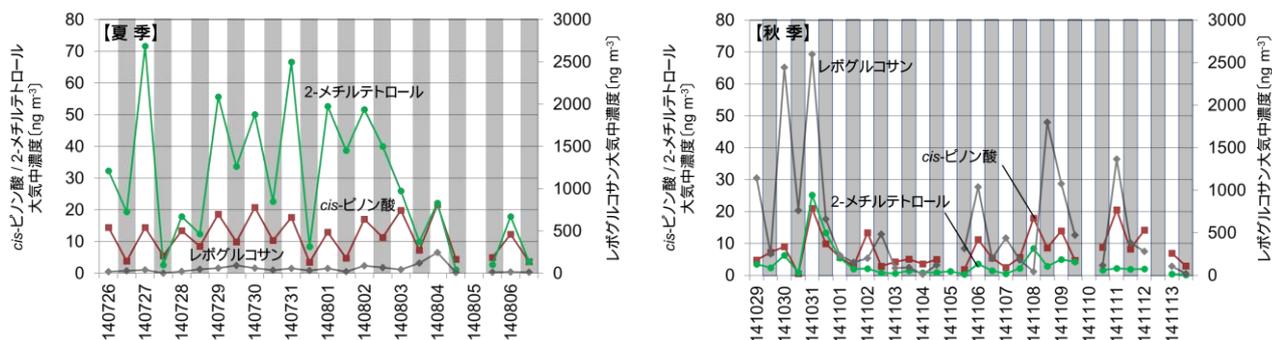


図7 夏季及び秋季における有機マーカー濃度の推移
(白背景は日中、灰色の背景は夜間を示す)

4 おわりに

大気環境の改善を図る上で、制御可能な発生源は人為起源のものに限られますが、それをどこまでコントロールすべきかを検討するためには、まず自然起源の寄与を含めた現況を正しく把握する必要があります。今回はPM_{2.5}やオゾンの生成機構におけるBVOCの関わりについて紹介しましたが、その一方で人為起源についても、どのような発生源の寄与が大きいかを明らかにする研究を進めているところです。今後は様々な視点や切り口で得られた知見やデータを眺めながら、より効果的な改善策を提案できるよう研究を進めていきたいと考えています。

用語解説

- 注1) **最大増加反応性 (Maximum Incremental Reactivity ; MIR)** : 個々のVOC成分がオゾン生成する能力を示すもので、単位量当たりのVOC成分が大気中で生成しうる最大のオゾン量として定義される。
- 注2) **オレフィン類** : 分子内の炭素原子間に二重結合を有する不飽和炭化水素の総称で、アルケンとも呼ばれる。
- 注3) **芳香族** : ベンゼンを代表とする環状不飽和有機化合物の一群。通常は炭化水素のみで構成されたもの(芳香族炭化水素)を指すことが多い。
- 注4) **アルデヒド類** : 分子内にアルデヒド基(-CHO)をもつ化合物の総称。特有の臭気を持つ揮発性の物質で、人の皮膚や粘膜に対して強い刺激性を有する。
- 注5) **有機エアロゾル生成能** : VOC成分ごとの有機エアロゾルの生成しやすさを示すもので、二次生成によって消費される個々のVOC成分量と生成した有機エアロゾルの量との比として定義される。

文献

- 1) 森川多津子 (2017) 大気環境学会誌, **52**, A74-A78
- 2) Carter, W. P. (2009) *California Air Resources Board Contract*, 07-339
- 3) Pandis, S. N., *et al.* (1992) *Atmospheric Environment*. **26A**, 2269-2282
- 4) Sasaka, K., *et al.* (2017) *Asian Journal of Atmospheric Environment*, **11**, 165-175