

令和 5 年 5 月 13 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K12152

研究課題名(和文) オゾン反応性計測に基づく植物由来揮発性有機化合物の放出特性把握

研究課題名(英文) Study on emissions of volatile organic compounds from vegetations based on measuring total ozone reactivity

研究代表者

松本 淳(Matsumoto, Jun)

早稲田大学・人間科学学術院・教授

研究者番号：70402394

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：オゾン反応性(R03)測定装置に枝エンクロージャー(BE)を組み合わせて新たにBE/R03を構築し、実際の植物から大気に放出される生物起源揮発性有機化合物BVOCsの挙動把握に挑戦した。新型コロナウイルス禍でも極力、無人での自動連続測定を実現するため、汎用型R03計も構築し、夏期に50日間連続で植物苗を測定した。放出測定結果の温度や日射への依存性を検証し、その妥当性を確認した。個別成分測定の結果、未測定成分の寄与(missing R03)の重要性を確認した。以前の森林観測結果と比較し、コナラ以外の樹種も効いていることを示した。今後の森林BVOC把握へのBE/R03の活用が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

PM2.5や対流圏オゾンO3などの大気汚染問題において、人為発生源の効果的な対策には、自然発生源の把握が前提となる。揮発性有機化合物VOCsに関しては、樹木から放出される生物起源VOCs(BVOCs)が注目されるが、多様なVOCsの濃度と反応特性を個別成分分析により網羅するのは困難である。代表者はBVOCsがO3と反応しやすい点に注目し、オゾン反応性R03としてBVOCsを包括測定する装置を構築してきた。本研究にて枝エンクロージャーBEと組み合わせて植物放出BVOCsの挙動把握に成功したことは、大気化学において学術的に有意義であるうえ、効果的な対策につながる第一歩として社会的にも期待される。

研究成果の概要(英文)：To capture biogenic volatile organic compounds BVOCs emitted from plants, the original analyzer for total ozone reactivity R03 was combined with the branch enclosure BE to establish the measurement system BE/R03. The detection limit of R03 emission factor was  $3.6 \times 10^{-7}$  s<sup>-1</sup>/s (300-s average, S/N = 3). The BE/R03 was utilized to quantify R03 in BVOCs samples emitted from nursery plants outside for continuous 50 days. When Q.Serrata was analyzed, diurnal variation patterns with daytime peaks were observed in hot days. Especially in extremely hot days, R03 started to increase in the midmorning due to high temperature. Relative variations of R03 roughly agreed with G93-model prediction. Individual compounds of BVOCs were also monitored several times and their fractions in R03 were explored. Total contributions of unmeasured BVOCs to R03 were found significant.

研究分野：大気環境化学

キーワード：揮発性有機化合物 自然発生源 植物 放出特性 大気化学反応 反応性 温度依存 オゾン

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

(1) 揮発性有機化合物 VOCs は、大気の OH ラジカルやオゾン O<sub>3</sub> による酸化反応を通して光化学オキシダント Ox や二次有機エアロゾル SOA の前駆体として働く (図 1)。SOA は PM<sub>2.5</sub> の一端を担う。PM<sub>2.5</sub> や Ox は健康影響や気候変動に関して重要な大気汚染物質である。植物の放出する生物起源 VOCs (BVOCs) は VOCs 全体の 50% 以上を占めるとされ、Ox や PM<sub>2.5</sub> といった大気汚染を考えるうえで重要となる。特に BVOC+O<sub>3</sub> 反応は対流圏 O<sub>3</sub> の収支や SOA 生成の点で研究の余地が大きい。

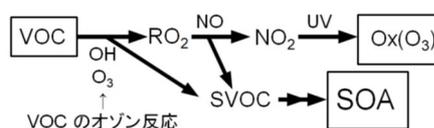


図 1 VOC 酸化と Ox, SOA.

(2) 大気汚染の研究では、生物起源揮発性有機化合物 BVOCs の植物から大気への放出特性の解明、特に森林から大気への BVOCs 放出についての主に気温と光量に対する依存性の解明が急務である。VOCs は種類が膨大であり、個別成分の網羅が困難であるため、総量を数え落としなく測る包括測定法が有望である。個別成分 VOC(i) と反応相手 X との反応 (速度定数  $k_i$ ) について、混合試料全体の反応性 (反応速度) は  $R_x = \sum k_i[VOC(i)]$  と書ける。 $R_x$  は VOCs の濃度と反応活性を同時に反映する。VOCs の多くを占めるアルカン類はオゾンと反応しない一方で、C=C 二重結合を分子内に有する BVOCs はオゾンと反応しやすく、オゾン反応性  $R_{O_3}$  の測定が BVOCs の選択的把握法として期待されてきた。

(3) 従来は BVOCs を  $R_{O_3}$  として把握した例はなかったが、代表者はオゾン反応性測定装置 ( $R_{O_3}$  計) の構築と、狭山丘陵での森林大気  $R_{O_3}$  観測に初めて成功し、有意な  $R_{O_3}$  値を得てきた。 $R_{O_3}$  観測値を、温度、光量 (光合成光子束密度 PPFD)、個別 BVOCs 濃度とともに検証したところ、観測された  $R_{O_3}$  の相対変動は、植物放出が温度に支配されるモノテルペン類と、光と温度により決まるイソプレンの寄与が複合した結果として定性的に説明でき、 $R_{O_3}$  観測値が植物放出 BVOCs に起因することを確認した。しかし定量的には、個別測定した BVOCs では  $R_{O_3}$  の一部しか説明できず、個別測定できなかった BVOCs (以下、未測定成分) の寄与が示唆された。以上の成果を足掛かりに、未測定成分の放出特性の把握と大気化学的影響の検証を進める必要がある。植物放出 BVOCs をオゾン反応性  $R_{O_3}$  として詳細に把握する研究事例の蓄積が喫緊の課題である。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、これまで独自に確立し外気観測に実用化した  $R_{O_3}$  計に関する知見・経験・機器等を活用し、樹木の枝を囲う枝エンクロージャー法 (Branch Enclosure, 以下 BE) により得る BVOCs 試料の  $R_{O_3}$  を測定する方法を新たに確立し (BE/ $R_{O_3}$  法と命名)、実際の森林環境での未測定成分を含む BVOCs 放出特性 (主に温度と光量に対する依存性) の把握を目指した。そのために、(A) BE/ $R_{O_3}$  測定系の構築と室内実験、(B) 実地での BVOCs 放出測定、(C) 未測定成分の放出特性把握と森林大気  $R_{O_3}$  挙動の検証、の各課題への挑戦を企画した。

(2) 類例のない独自の  $R_{O_3}$  測定法を発展させ、従来法では捕捉できない未測定成分を含めた植物放出 BVOCs の詳細な把握を世界で初めて目指す点が、特に独創的である。BVOCs を  $R_{O_3}$  の視点から網羅的に捉える方法論は、大気汚染問題を解決するブレークスルーとなりうると考えた。また、温度や光量の変化によって BVOCs 放出量が短時間で変化する場合、外気のような低濃度試料でも 10 分値で観測可能な  $R_{O_3}$  計ならば、外気より高濃度となる BE 法でのリアルタイム測定は十分に可能であり、BVOCs 放出をきめ細かく把握できると期待された。代表者らの研究は、オゾン反応性の実測に基づき植物放出 BVOCs を調べた世界初の例として、大気化学の国際的プログラム IGAC の海外研究者らから注目されている。

3. 研究の方法

(1) 独自の BE/ $R_{O_3}$  測定系 (図 2) を構築し、実際の樹木にて放出測定を実施し、樹種ごとに複数日ずつ測定事例を蓄積して、SOA や Ox の前駆体 BVOCs の挙動解明を試みた。(A)  $R_{O_3}$  測定...複数 VOCs を含む混合試料とオゾン O<sub>3</sub> の反応速度  $R_{O_3} = \sum k_i[VOC(i)]$  をオゾン反応性と定義した。 $R_{O_3}$  計では、試料に一定量の O<sub>3</sub> を混合して反応容器 (反応時間  $\tau_R$ ) を通過させ、反応 VOCs+O<sub>3</sub> に伴

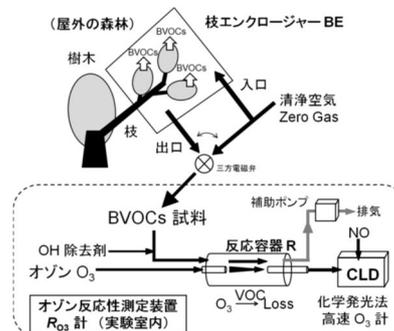


図 2 BE/ $R_{O_3}$  測定系の概略。

う  $O_3$  の減少率を高精度に測り、 $R_{O_3}$  を求めた。 $R_{O_3}$  計の標準的な  $R_{O_3}$  検出下限は  $6 \times 10^{-6} s^{-1}$  ( $S/N = 3, 10$  分値) であった。(B) BE/ $R_{O_3}$  法による BVOCs 放出測定...測定対象の枝を適切な容器にて囲い、 $R_{O_3} = 0$  の清浄空気 (ゼロガス ZG) を入口側から容器内に供給して、葉などから放出される BVOCs を含む試料を出口側にて得た。ZG 流量  $F(L/分)$ 、容器の容積  $V(L)$ 、容器内滞留時間  $t = V/F$  (分) のもと、出口側にてオゾン反応性の測定値  $R_{O_3}$  を得ると、 $R_{O_3}$  換算した平均 BVOCs 放出速度 (容器内で一定と仮定) は  $E (s^{-1}/s) = R_{O_3} / t$  と求めた (BE/ $R_{O_3}$  法)。

(2) 【期間中の計画】 下記項目を通して、実際の樹木の BVOCs 放出挙動を  $R_{O_3}$  として把握し (温度や光量への依存と日変化を樹種や個体ごとに複数回ずつ測定)、森林大気 BVOCs 挙動の検証を目指した。

BE/ $R_{O_3}$  測定系の構築と室内実験... BE 法による植物放出試料の連続導入系を構築し、BVOCs 放出量の  $R_{O_3}$  としての定量を実現した。まず室内実験により、ブランクの BE に BVOCs 標準試料を導入して出口側で  $R_{O_3}$  を測定し、容積や流量など条件を最適化した。次に、試作 BE 内に植物の苗や枝を入れ、温度や光量を変化させつつ  $R_{O_3}$  を測る模擬実験により、植物放出 BVOCs 測定の妥当性を確認した。

実地の樹木の BVOCs 放出測定の試み... 実際の森林環境中の樹木を対象に、植物放出試料の  $R_{O_3}$  測定に挑戦し、装置の実用性を検証しつつ、BVOCs 放出特性データを蓄積した。測定は、代表者が実験室を構える早稲田大学所沢キャンパスにて実施した。当地は狭山丘陵のコナラ二次林に囲まれ測定地として適するうえ、これまで森林大気  $R_{O_3}$  観測を実施した場所である。以前の大気観測結果を検証するには、近傍での BVOCs 放出特性の把握が不可欠である。BVOCs 放出は高温で日射の強い夏に活発となるので、夏期を中心に測定事例を蓄積する計画を立てた。

取り扱いが簡便な汎用型  $R_{O_3}$  計の構築と実用... 将来の各地での実地測定への展開を目指した  $R_{O_3}$  計の汎用化のために、高精度だが大がかりな化学発光法  $O_3$  計 (CLD- $O_3$ ) にかわり紫外吸光法オゾン計 UV- $O_3$  を  $R_{O_3}$  計の  $O_3$  測定器として用いる試みも実施した。原理的に高濃度 BVOCs が見込まれる植物放出試料では UV- $O_3$  の精度で十分に対応可能であると期待された。特に、新型コロナ禍によって実質的な研究遂行時間が大幅に制限されたことを踏まえて、原理的に精度は劣るものの長期の自動連続測定 (無人放置測定) が可能と期待された汎用型  $R_{O_3}$  計を構築することで、実質的な観測事例の蓄積を研究期間中に実現できた。

測定結果に基づく森林での BVOCs 放出挙動の検証... 放出量の温度や光量への依存性を検証し、手法の妥当性を確認した。また、分担者がキャニスター捕集 / GC 法によって個別成分 [VOC(i)] を測定し、未測定成分の寄与を算出した。気温、相対湿度、光量 (PPFD)、葉温、なども同時に測定し、 $R_{O_3}$ 、BVOCs 個別成分、未測定成分との関連を調べた。(観測地点での実情に即した) BVOCs 放出特性を、これまで蓄積した森林大気  $R_{O_3}$  観測結果と関連づけて、未測定成分を含む BVOCs の森林大気での挙動を詳しく検証した。

#### 4. 研究成果

(1) BE/ $R_{O_3}$  測定系の構築と室内実験 (2020 年度) ... 室内実験を中心に実施し、次の成果を得た。形状・寸法・構成・材質・流量等の条件を試行錯誤しつつ構築した BE を  $R_{O_3}$  計に接続して、VOC 標準試料に対する装置の応答を検証した。その結果、対象植物試料の寸法に応じて選定可能な複数の BE 設定パターンを実現した。さらに、実験室内において、試作 BE 内に植物の苗の一部を入れ、温度と光量を変化させて環境要因の日変化を模擬的に再現しつつ、植物放出 BVOC の応答を調べた。その結果、苗からの BVOCs 放出の特性と時間変動を  $R_{O_3}$  として包括把握できることを実証し、実地測定に向けた準備として一定の成果を得た。

(2) 実地の樹木の BVOCs 放出測定の試み (2021 年度) ... 屋外の植生を対象とする実地測定を実施し、以下の成果を得た。所沢キャンパスの観測地点直近に生育する広葉樹の枝を 1 本選定し、葉のある先端部分を BE にて包んだところに清浄空気 ZG を供給し、得られる試料空気を連続的に  $R_{O_3}$  計へ導入して測定した。毎回同じ枝を対象として日中から夕方に測る事例を、盛夏と晩秋の計 4 日分蓄積した。夏、特に直射日光が当たって高温となった時間帯には、 $R_{O_3}$  値が特に高かった。一方、夏でも比較的低温の時間帯や晩秋は、 $R_{O_3}$  値は定量限界以下であった。これは、植生における BVOCs 放出の温度や光量に対する依存性を反映したものと考えられる。BVOCs 個別測定でも同様の傾向が見られた。さらに森林大気に関して初歩的考察を試みた結果、今回得た  $R_{O_3}$  放出の温度係数は以前の外気  $R_{O_3}$  観測結果と整合した。手法の妥当性を実地試験で確認したが、新型コロナ禍の行動制限のため大がかりな装置では事例蓄積が進まなかった。

(3) 取り扱いが簡便な汎用型  $R_{O_3}$  計の構築と実用および測定結果に基づく森林での BVOCs 放出挙動の検証 (2022 年度) ... 新型コロナ禍による行動制限を受けて、無人でも自動連続的に測定データを蓄積できる汎用型装置の必要性を痛感した。そこで、実際の植物苗から大気への

BVOCs 放出測定事例を無人で効率的に蓄積することを企図して、既存の UV-O<sub>3</sub> 計を活用した汎用型 R<sub>O3</sub> 計を構築して BE/R<sub>O3</sub> 測定に用いた。すなわち、BVOCs を包括把握するために、独自のオゾン反応性全量 R<sub>O3</sub> 測定装置を汎用化し、枝エンクロージャー BE と組み合わせた植物放出試料測定系 (汎用型 BE/R<sub>O3</sub>) を構築した (図 3)。汎用型装置の定量限界は R<sub>O3</sub> = 1.7 × 10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup> (S/N = 3, 10 分値) であり高精度 R<sub>O3</sub> 計の約 3 倍の値に留まるものの、BE/R<sub>O3</sub> 法としては放出係数の定量限界 3.6 × 10<sup>-7</sup> s<sup>-1</sup>/s (たとえば 0.03 m<sup>2</sup> の葉を測る場合はイソプレン放出 4.4 nmol/m<sup>2</sup>/s に相当) であり、BVOCs 放出を十分に測定可能な性能を実現した。次に、屋外に設置した植物苗から放出される BVOCs の R<sub>O3</sub> 定量試験を夏期に 50 日間連続で実施し、汎用型 BE/R<sub>O3</sub> の実用性を確認した。イソプレン放出樹種であるコナラを測った結果、日射と温度が高い昼頃をピークとする R<sub>O3</sub> の日変化を捕捉した (図 4)。顕著な高温日には、昼前の早い時間から BVOCs 放出が増大する様子も捉えた。R<sub>O3</sub> の相対変動は、温度上昇に伴い増加しつつ顕著な高温域 (BE 内気温で 45 以上に相当する領域) にて減少に転じるなど、温度と光量に基づくイソプレン放出量推定モデル G93 と大枠で整合した (図 5)。期間中に 7 回実施したキャニスター捕集/GC-MS 測定 (個別成分測定) によって R<sub>O3</sub> の成分内訳を調べたところ、イソプレンと同程度の個別未測定成分の寄与が示された (図 6)。コナラ放出試料 R<sub>O3</sub> の温度依存性から温度係数 β = 0.12 K<sup>-1</sup> が得られ、以前の森林大気観測 (温度係数 0.23 K<sup>-1</sup>) ではイソプレン放出樹種のほか β の大きいモノテルペン放出樹種も寄与していたと推測された。

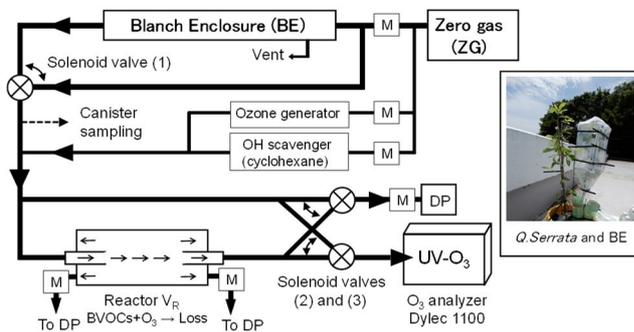


図 3 汎用型 BE/R<sub>O3</sub> 測定系の概略。

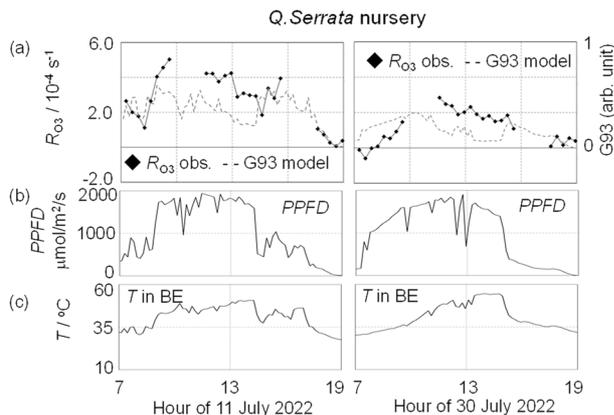


図 4 汎用 BE/R<sub>O3</sub> 測定例 (コナラ苗)

(a) R<sub>O3</sub> と G93, (b) PPFD, (c) BE 内気温。

左 : 2022/7/11、右 : 2022/7/30。

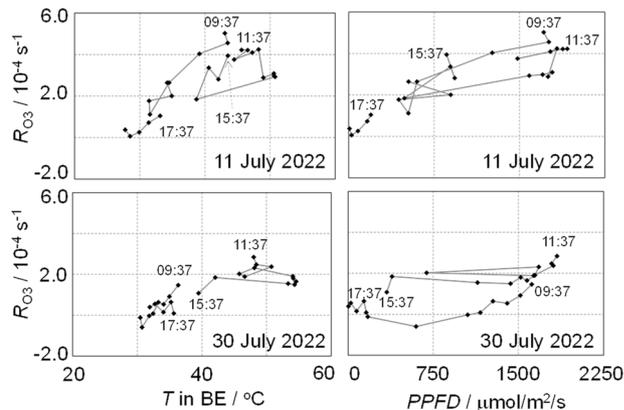


図 5 R<sub>O3</sub> の BE 内気温と PPFD に対する依存性。

上 : 2022/7/11、下 : 2022/7/30。

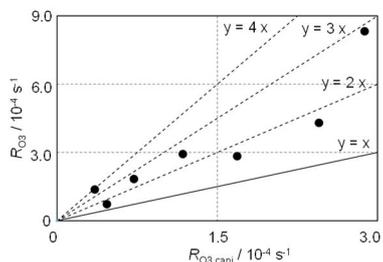


図 6 R<sub>O3</sub> 実測値と個別成分測定 (オゾン反応性換算) R<sub>O3,cani</sub> の相関プロット。y = x より上は未測定成分の寄与。R<sub>O3,cani</sub> の 99% 以上をイソプレンが占める。

(4) 研究成果のまとめ : 本研究の結果、新たに構築した汎用型 BE/R<sub>O3</sub> を用いた植物苗放出 BVOCs の長期連続測定に成功した。コナラの R<sub>O3</sub> 測定結果 (相対変動) が G93 モデルと大枠で整合し、BE/R<sub>O3</sub> の実用性と妥当性を実験的に確認した。高温日には午前早い時間から温度とともに BVOCs 放出が増加した事例を捕捉し、日中のオゾン高濃度事象に寄与する可能性を示唆した。BE/R<sub>O3</sub> を活用して森林 BVOCs 挙動把握を進めることは、光化学オキシダントなどの大気汚染の現状把握と対策に貢献するものと期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 松本淳	4. 巻 43
2. 論文標題 生物起源揮発性有機化合物とその反応性の測定	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 大気化学研究	6. 最初と最後の頁 043A01
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Matsumoto Jun	4. 巻 246
2. 論文標題 Measurements of total ozone reactivity in a suburban forest in Japan	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Atmospheric Environment	6. 最初と最後の頁 117990 ~ 117990
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.atmosenv.2020.117990	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 松本 淳、加藤 俊吾	4. 巻 58
2. 論文標題 エンクロージャー法 / オゾン反応性測定装置を用いた植物由来揮発性有機化合物の放出把握の試み	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 大気環境学会誌	6. 最初と最後の頁 47 ~ 58
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.11298/taiki.58.47	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 松本淳
2. 発表標題 オゾン反応性計測に基づく植物由来揮発性有機化合物の放出把握に関する在宅研究
3. 学会等名 第25回大気化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 辰巳紘奨, 加藤俊吾
2. 発表標題 郊外とトンネル内における大気中揮発性有機化合物の比較
3. 学会等名 第25回大気化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松本淳, 定永靖宗, 加藤俊吾, 谷本浩志, 猪俣敏
2. 発表標題 夏の所沢におけるPANs 全量とオゾンの連続観測と相関解析
3. 学会等名 第26回大気化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jun Matsumoto, Shungo Kato
2. 発表標題 A case study to clarify emissions of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) based on measurements of total ozone reactivity in the ambient air of a suburban forest in Japan
3. 学会等名 16th IGAC Scientific Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松本淳
2. 発表標題 生物起源揮発性有機化合物のオゾン反応性測定
3. 学会等名 大気環境学会関東支部粒子状物質部会講演会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 辰巳紘奨, 加藤俊吾
2. 発表標題 八王子市での揮発性有機化合物の長期測定
3. 学会等名 第62回大気環境学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松本淳, 定永靖宗, 加藤俊吾, 谷本浩志, 猪俣敏
2. 発表標題 所沢における PANs 全量とオゾンの通年観測と相関解析
3. 学会等名 第27回大気化学討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

早稲田大学 人間科学学術院 松本淳研究室 <a href="http://www.f.waseda.jp/jmatsumoto/index-j.html">http://www.f.waseda.jp/jmatsumoto/index-j.html</a>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	加藤 俊吾  (Kato Shungo)  (20381452)	東京都立大学・都市環境科学研究科・准教授   (22604)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	ソマリバ ロベルト  (Sommariva Roberto)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
英国	バーミンガム大学			