

グロースチャンバーを用いた樹木からのセスキテルペン発生量測定 The measurement of sesquiterpenes emission from trees with growth chamber

○楠窪 慶彦 (大阪大学)

近藤 明 (大阪大学)

橋本 翔 (大阪大学)

井上 義雄 (大阪大学)

Yoshihiko KUSUKUBO*¹ Akira KONDO*¹ Syo HASHIMOTO*¹ Yoshio INOUE*¹

*¹ Osaka University

The amounts of biogenic volatile organic compounds (BVOC) emitted from sugi trees were measured with the growth chamber. Monoterpenes emissions were successfully measured but sesquiterpenes emissions were few. Particulate matter (PM_{2.5}) concentrations generated from BVOC in the Kinki region on July 2008 were calculated by WRF/CMAQ. The simulations showed that sesquiterpenes much generated organic carbon (OC) which was one components of PM_{2.5}., and that OC concentration level by sesquiterpenes was higher in nighttime than in daytime. However the simulated OC concentrations were still low compared with observations.

1. はじめに

現在、大気環境汚染は非常に深刻な問題となっている。特に微小粒子状物質 (PM_{2.5}) は喘息や気管支炎等、様々な健康被害との関連が懸念されている⁽¹⁾。PM_{2.5} の生成には様々な要因が存在するが、明確にはわかっていない。PM_{2.5} の主成分である有機炭素 (OC) の計算値は、観測値と低い濃度を示す。OC の生成には樹木からの揮発性有機物質 (BVOC) が大きな寄与を示すことが知られているが、BVOC のセスキテルペンに関しては日本ではあまり研究が進んでいない。

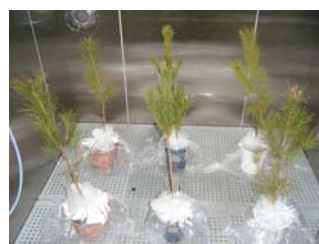
本研究では BVOC 発生量をグロースチャンバー法により測定し、標準発生量を推定することで近畿圏におけるセスキテルペンの発生量を評価し、その後、数値シミュレーションモデル (WRF/CMAQ) を用いて、BVOC による PM_{2.5} 濃度の変化を評価することを目的とする。

2. BVOC 排出量測定実験

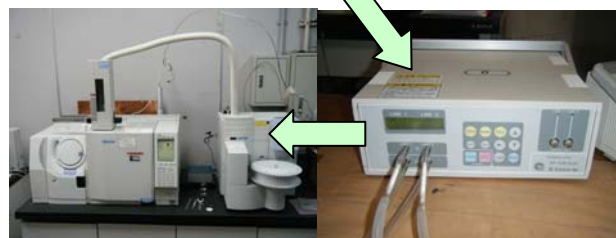
2.1 実験方法

グロースチャンバー実験では、まず、チャンバー内に対象樹木を入れて密封し、グロースチャンバーの気温、光量制御システムを起動させ、チャンバー内気温と光量を実験条件に合わせて制御する。次に、一定時間間隔ごとに捕集剤を充填した TenaxTA 捕集管にチャンバー内空気を一定量サンプリングする。そして最後に GC/MS を用いて、成分分析を行い、BVOC 含有量を定量化する。実験装置と実験の流れを Fig.1 に示す。

上記で示したグロースチャンバー法を用いて実験を行う。実験は温度 30°C (標準温度)、光量 850 $\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ で樹木を 5 本置き、グロースチャンバー内の空気は、サン



Growth chamber



GC/MS and ATD

Sampling pump and
Sampling tube

Fig.1 Experimental instrument and flow

プリングポンプ(流量 200mL min⁻¹)を用いて、TenaxTA を充填した捕集管で捕集した。また、1 回あたりのサンプリング量は 24L とした。

2.2 供試樹木と対象物質

今回の実験の供試樹木として、わが国に広く生息する針葉樹のスギ (*Cryptomeria japonica* ヒノキ科スギ属) を選んだ。

分析対象物質は、 α -ピネン、 β -ピネン、 β -ミルセン、 α -フェランドレン、 α -テルピネン、p-シメン、リモネン、 γ -テルピネン、テルピノレンの 9 種類のモノテルペンと β -カリオフィレン、 β -ファルネセン、アロマデン

ドレン、 α -フムレンの4種類のセスキテルペンにイソプレンを加えた14種類とした。

2.3 結果・考察

α -ピネンの実験結果を Fig.2 に示す。図で表された傾きが発生量となる。これと同様に他の物質についても発生量を求めた。その結果を Table.1 に示す。 β -カリオフィレンや β -ファルネセン等は発生量がかかなり小さく、ほぼ測定限界であった。

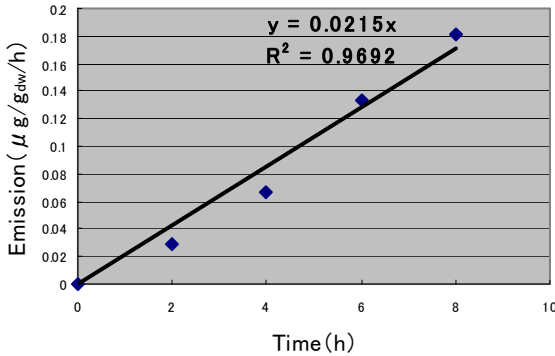


Fig.2 α -pinene emission

Table.1 BVOC emissions

対象物質	発生量 $\times 10^2 (\mu\text{g/g}_{\text{dw}}/\text{h})$
α -pinene	2.15
β -pinene	ND
β -Myrcene	0.25
α -phellandrene	0.13
α -Terpinene	ND
p-Cymene	0.33
D-Limonene	0.21
γ -Terpinene	ND
Terpinolene	ND
β -Caryophyllene	0.03
aromadendrene	ND
α -humulene	ND
β -farnesene	0.12

スギのセスキテルペン排出が小さくなった要因として、排出は、虫に葉を食べられる、生息環境中の大気等、周辺の環境状況によるストレス依存性によるものが大きく、グローブチャンバー内で外気環境を再現できなかったことが原因の1つと考えられる。また、スギのセスキテルペン排出は、生息地域に依存し、野外でも排出が見られないとの報告もある。

3. WRF/CMAQ モデル

3.1 モデルの概要

気象予測には、Fifth-generation Mesoscale Model (MM5) の次世代モデルと位置付けられる Weather Research and Forecasting model (WRF) の Advanced Research WRF

(WRF-ARW) のバージョン 3.2.1 を使用し、大気質予測には、アメリカの環境保護庁 (EPA: Environmental Protection Agency) によって開発された大気質モデル Community Multiscale Air Quality modeling system (CMAQ) バージョン 4.7.1 を使用した。

WRF-ARW は、非静水圧・完全圧縮性の3次元メソスケールモデルである。主な特徴としては、実際の気象場のシミュレーションだけでなく、理想化した条件設定の下での数値計算が可能であること、目的に応じた複数のオプションからの物理スキームの選択、観測あるいは解析データの同化手法の利用が可能であること等が挙げられる。

CMAQ はオイラー型の3次元大気質シミュレーションモデルで、半球から局地スケールまで対応しており、気象モデルから得られた気象場や、発生源等の入力条件を下に、様々な大気汚染物質濃度の分布が計算できる。

3.2 計算領域・計算条件

計算期間は2008年7月とし、1週間の助走計算を行った。Fig.3 に本研究における計算領域を示す。水平計算領域は、北緯32.5度、東経125度を中心としたランベルト正角円錐図法で表される、東アジアの広域を対象とする64 km 格子領域 (D1) から、16 km 格子領域 (D2)、および近畿圏を対象とする4 km 格子領域 (D3) までの3領域とした。MCIP では、WRF の気象予測において境界値の影響を強く受けている境界付近の格子を削除するため、CMAQ では WRF よりも水平格子数が少なくなっている。鉛直層は、地表面から上空100 hPa までを24層に分割した。

WAF の初期・境界条件は6時間間隔、水平解像度 $1^\circ \times 1^\circ$ で整備されている全球最終解析データ (NCEP FNL) を用いた。WRF の計算は D1~D3 を2ウェイネスティングで行っており、D1 と D2、D2 と D3 の計算はそれぞれに影響している。雲微物理過程には WRF Single-Moment 3-class (WSM3) スキーム、積雲過程には Kain-Fritsch スキーム、PBL 過程には Yonsei University (YSU) PBL スキーム、接地境界層過程には Monin-Obukhov の相似則をもとにしたスキーム、地表面過程には Noah Land-Surface Model、長波放射には Rapid Radiative Transfer Model (RRTM)、短波放射には Goddard Shortwave スキームを使用した。

CMAQ の初期・境界条件は D1 には、清浄大気を想定した CMAQ デフォルトの濃度プロファイルを使用した。D2、D3 の側面境界条件は、それぞれ D1、D2 における大気中ガス・粒子濃度の1時間間隔の計算結果から作成される。気相反応過程には SAPRC-99、エアロゾル過程には Fifth-generation modal CMAQ aerosol model (AERO5) を用い、雲・液相反応過程オプションを使用した。

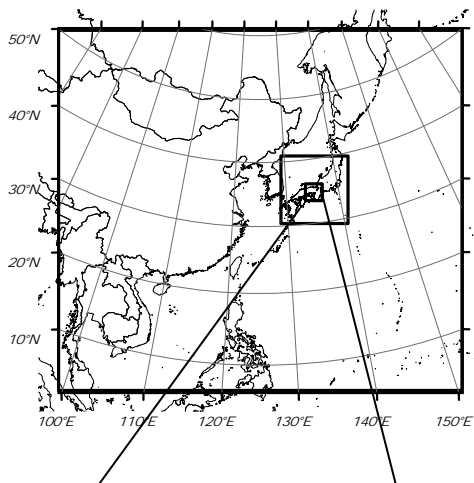


Fig.3 Calculating domains

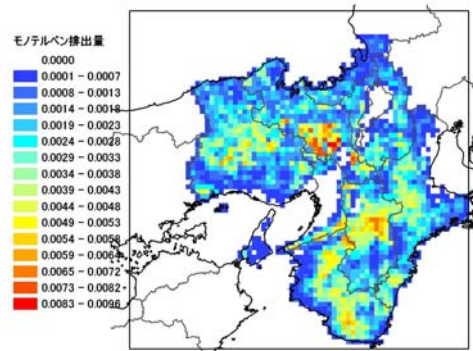
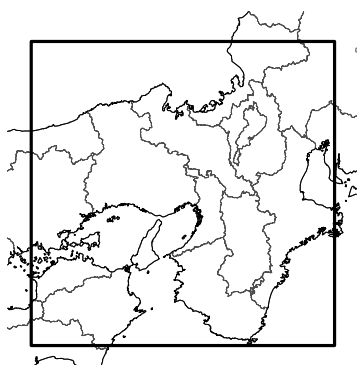


Fig.5 Monoterpene emissions

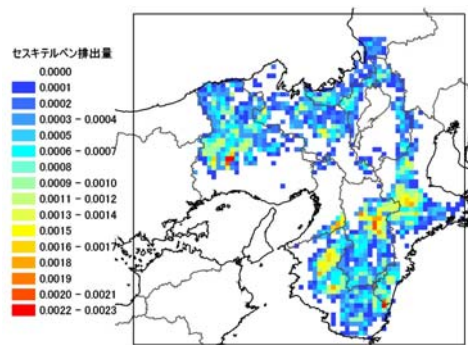


Fig.6 Sesquiterpene emissions

3.3 近畿圏における BVOC 排出量の推計

CMAQに入力するデータとして、近畿圏のバイオマス量については加賀ら(2006)⁽²⁾による森林データベースを用いた。また、イソプレン、モノテルペンの標準発生量については Bao(2008)⁽³⁾を、セスキテルペンの標準発生量については2章で得られたデータは外気環境を十分模擬できていない可能性があるため Matsunaga ら⁽⁴⁾のデータを用いた。その標準発生量を元に近畿圏の BVOC 発生量を推計するために Biogenic Emissions Inventory System (BEIS) Modeling を用いた。Fig.4 から Fig.6 にそれぞれの BVOC 排出量の月平均を示す。

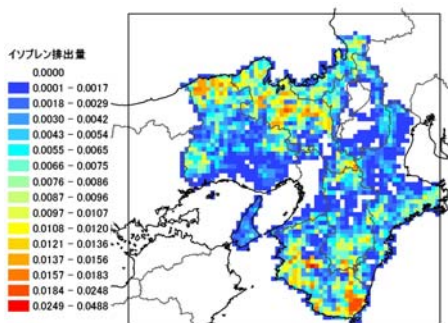


Fig.4 Isoprene emissions

3.4 計算結果・考察

Fig.7 に樹木から排出されたイソプレンとモノテルペンによる PM_{2.5} 濃度の日中と夜間における月平均を、Fig.8 にイソプレンとモノテルペンに加えて、セスキテルペンによる PM_{2.5} 濃度の日中と夜間における月平均を示す。Fig.7 と Fig.8 を比較すると、明らかに Fig.8 の PM_{2.5} の濃度が大きく、セスキテルペンが PM_{2.5} の濃度上昇に大きく寄与していることが分かる。さらに Fig.9 に OC による PM_{2.5} 濃度の D3 の全領域を、平均値の日変動で示す。

夜間は日中比べて大きく上昇している。これは日中に多く生成される OH ラジカルとセスキテルペンが光化学反応を起こし、セスキテルペンが粒子化する前に別の物質に変化した結果である⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾。上昇が見られた地域は、BVOC を排出する森林地域に一致している。セスキテルペンは、PM_{2.5} の OC 濃度を 20%ほど上昇させる。しかし、大阪府微小粒子状物質実態把握検討会報告書⁽⁸⁾による OC による PM_{2.5} の OC 濃度と比較すると、計算値は観測値の 60%ほどしか示していない。このことから、OC 生成にはセスキテルペン以外の排出源が存在する可能性を示唆している。

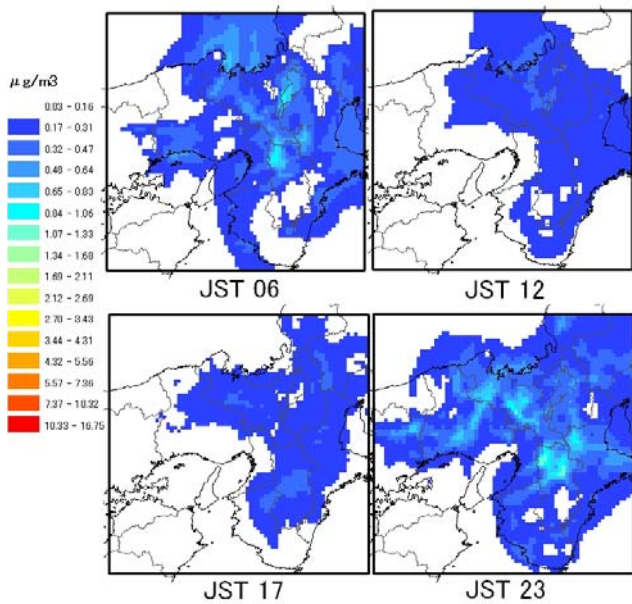


Fig.7 When there is not sesquiterpene

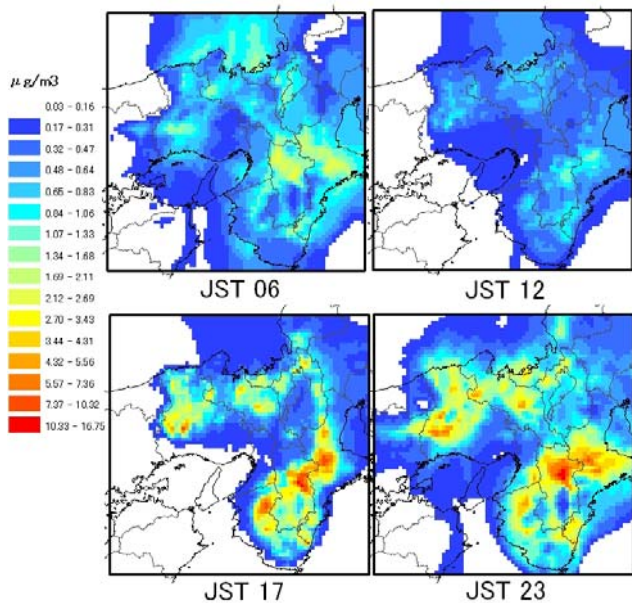


Fig.8 When there is sesquiterpene

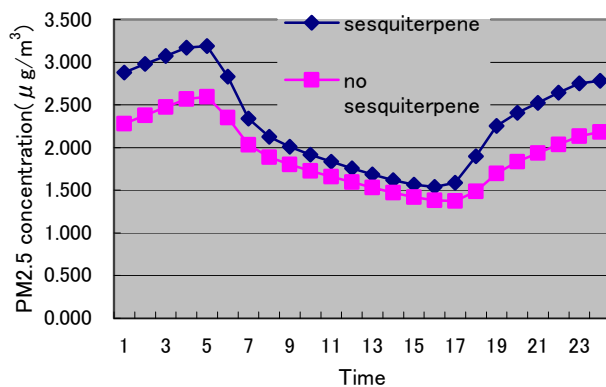


Fig.9 Average of every one hour in all D03 domains of the PM2.5 concentration by the OC

4. 結論

セスキテルペンを含む BVOC 発生量測定の方法論は確立できたが、実験で用いたスギからのセスキテルペン排出量は少なかった。これはスギからのセスキテルペン発生には個体差、場所、ストレス、季節等様々な要因が考えられる。

数値シミュレーションから、セスキテルペンは OC 生成に重要な役割を果たしていることが明らかとなった。しかし、観測値と計算値の違いから、OC 生成にはセスキテルペン以外の排出源が存在する可能性を示唆した。

5. 参考文献

- (1) 環境省 大気環境・自動車対策 微小粒子状物質健康影響評価検討会報告書第5章 (2008) pp.1-154
- (2) 加賀 昭和 環境技術開発等推進事業 流域圏自然環境の多元的昨日の劣化診断手法と健全性回復施設の効果評価のための統合モデルの開発
- (3) Hai Bao, Akira Kondo, Akikazu Kaga, Masaharu Tada, Katsutoshi Sakaguti, Yoshio Inoue, Yoshiyuki Shimoda, Daisuke Narumi, Takashi Machimura Biogenic volatile organic compound emission potential of forests and paddy fields in the Kinki region of Japan. Environmental Research 106 (2008) 156-169
- (4) Sou N.Matsunaga, Tomoki Mochizuki, Takuo Ohno, Yukiko Endo, Dai Kusumoto, Akira Tani Monoterpene and sesquiterpene emissions from Sugi (Cryptomeria Japonica) based on a branch enclosure measurements. Atmospheric Pollution Research, (2011)16-23
- (5) Ivan Kourtchev, Iustinian Bejan, John R.Sodeau, John C.Wenger Gas-phase reaction of (E)-β-farnesene with ozone: Rate coefficient and carbonyl products. Atmospheric Environment 43 (2009) 3182-3190
- (6) R. Atkinson and J. Arey Atmospheric degradation of volatile organic compounds. Chemical Reviews 103 (2003) pp.4605-4638
- (7) R. Atkinson and J. Arey Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review, Atmospheric Environment 37 (2003) pp.197-219
- (8) 大阪府微小粒子状物質実態把握検討会報告書 (2007)