

## 研究報告 山地森林の快適性(第1報)

- 測定方法の検討を中心に -

市岡高男、加藤進、佐来栄治、早川修二、高橋正昭

森林浴を念頭に置いて森林浴成分であるテルペン類の測定することを目的として、その固体吸着 - 加熱脱着 - ガスクロマトグラフ質量分析方法による測定方法を検討した。

トルエン - d<sub>8</sub>を内部標準物質とすることにより、 $\alpha$ -ピネン等9物質について良好な同時分析をすることができた。繰り返し測定(n = 5、大気捕集量を4 Lとした)による定量下限値は5.3 ~ 26ng / m<sup>3</sup>で、変動係数は2.0 ~ 8.1%であった。 $\alpha$ -ピネン等9物質について添加回収試験を行ったところ、その回収率は70 ~ 112%であり、テルペン類が大気採取時に捕集剤上で反応していることが示された。

検討した条件により、夏 ~ 冬期の風のない穏やかな晴天日の昼に森林内外等で、テルペン類濃度を測定した。その結果、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン、カンフェン、リモネン及び $\gamma$ -テルピネンが検出された。ヒノキ林においては森林の奥ほどヒノキから発生すると思われる $\alpha$ -ピネンの濃度が高かった。ミカン園ではミカンの木から発生と思われるリモネンの相対濃度が高かった。

同時に、黒球温度計、温度計及び湿度計を用いて微気象の測定を行った。その結果、気温及び平均輻射温度は森林の奥ほど低く、湿度については逆に森林の奥ほど高かった。

### 1. はじめに

山地森林は環境保全上様々な機能を持っているがその1つに森林の快適性がある。森林の快適性は具体的には森林浴によって得られる。森林浴とは、森林浴成分であるテルペン類(主に樹木が発散する揮発性物質で、フィトンチッドの1種である)の香りを浴びることであり、これには現代社会におけるストレス(人間関係やパソコン操作等で生じる)を緩和させる効果がある<sup>1)</sup>。実際、天気の良い日の休日に仕事等の日常の雑務を離れて森林に入っていくとすがすがしい気分になることができる。森林から揮散するテルペン類にはこの他に、消臭・脱臭効果、抗菌・防虫効果<sup>1)</sup>がある。このようにわれわれの生活にポジティブな面を持つ森林浴について評価、検討することによって森林の重要性についての認識を深め、森林の活用に資することを目的として調査を始めた。

森林における森林浴成分のテルペン類の挙動について実地のこれまでのデータは少ない。そこで、ここでは夏 ~ 冬期の森林内外等におけるテルペン類の

挙動と、あわせて微気象(温度、湿度)について調査、考察したので報告する。

### 2. 調査方法

#### 2-1 機器分析条件

樹木が発散する揮発性物質のテルペン類のうち、大気中で検出されるものは $\alpha$ -ピネンを始めとしてせいぜい10種類程度である<sup>2)</sup>。そこで、表1に示した9種類のテルペン類についての固体吸着 - 加熱脱着 - ガスクロマトグラフ質量分析方法による測定分析条件の検討を行った。基本的な条件は有害大気汚染物質測定マニュアル<sup>3)</sup>及びPetersらの方法<sup>4)</sup>に準拠した。大気採取にはTenax TA 320mgをガラス管(内径3 mm)に充填したものを捕集管として用いた。標準物質はn-ヘキサン溶液とし、これを0.5  $\mu$ L捕集管に添加し、高純度窒素ガスで展開し、分析に供した。表2に分析条件を示した。

#### 2-2 大気採取方法

風のない穏やかな晴天日の昼に捕集管を地上約1.2 mに設置し、大気を流速約80mL/minで1時間

表 1 対象としたテルペン類の物性

(番号)	名称	化学式	分子量	沸点( )	融点( )	比重
1	-ヒ <sup>°</sup> ネ	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136.24	155-156	-57	0.8584-0.8600
2	カンフェン	"	"	160	51.2	0.8486
3	-ヒ <sup>°</sup> ネ	"	"	164	-50	0.8740
4	ミルセン	"	"	166-168	液体 <sup>注1)</sup>	0.8013
5	2-カン	"	"	165.5-167 <sup>注2)</sup>	"	0.8552
6	3-カン	"	"	170	"	0.8668
7	-テルヒ <sup>°</sup> ネ	"	"	173-175	"	0.8484
8	リモネ	"	"	175.5-176 <sup>注3)</sup>	"	0.8402
9	-テルヒ <sup>°</sup> ネ	"	"	183	"	0.853

注1): 融点5 以下      注2): 707mmHgにおける沸点      注3): 763mmHgにおける沸点

表 2 GC / MS の分析条件

GC / MS 装置 : JEOL Automass AM 50 (GC : HP 5973)	
カラム : J & W DB - 1 (30m x 0.25mm、膜厚0.25 μm)	
カラム温度 : 40 (5min) - 10 /min - 200 - 20 /min - 290 (3min)	
キャリアガス : ヘリウム カラムヘッド圧 : 75kPa (Const. Pressure)	
イオン源温度 : 210	
イオン化電圧 : 70eV	
イオン化電流 : 300 μA	
モニターイオン :	-ヒ <sup>°</sup> ネ 93, 77      3-カン 93, 77
	カンフェン 93, 121      -テルヒ <sup>°</sup> ネ 93, 121
	-ヒ <sup>°</sup> ネ 93, 69      リモネ 68, 93
	ミルセン 93, 69      -テルヒ <sup>°</sup> ネ 93, 77
	2-カン 93, 121      トルエン-d <sub>8</sub> 98
注入方法 : TCT	
装置 : クロムパック CP4020	
TCT 条件 :	トラップ温度 : -130      予備冷却 : 3min
	脱離温度 : 200      脱離時間 : 10min
	注入温度 : 200      注入時間 : 1min

吸引した。

### 2 - 3 調査地点

表 3 に示したとおりヒノキ林内外 (St. 1 ~ 3) 及びミカン園 (St. 4、5) で調査した。ヒノキ林内外の調査地点を図 1 に示した。ヒノキ林は三重県北部の山麓にあり、その下にはなだらかな高原が広がっている。図 1 において 領域は樹高約 20 m、樹間約 3 ~ 4 m のヒノキ林である。 領域は樹高約 10 m、樹間約 2 ~ 3 m のヒノキ林であり、 領域の方が 領域よりも森が深い。St. 1 は 領域の奥

にある。St. 3 は森林の外の駐車場内にあり、直近の樹木から約 20 m 離れている。St. 2 は 領域にあり、St. 1 と St. 3 の中間に位置する。なおヒノキ林より標高の高い方には主にシデを含む雑木林が、ヒノキ林より標高の低い方には主にアカマツを含む雑木林が、各々分布している。St. 4 及び St. 5 は各々都市郊外、山間部のミカン園の中央部の地点にあり、周囲にヒノキ等の針葉樹を含む雑木林や畑が存在する。

表 3 調査地点

場 所	ヒノキ林内		ヒノキ林外	ミカン園	
地 点 名	St.1	St.2	St.3	St.4	St.5
日 当 たり	日陰	日陰	日向	日向	日向
主 な 樹 種	ヒノキ、スギ	ヒノキ	ヒノキ、サクラ	ミカン、ヒノキ	ミカン、ヒノキ、ソイ
標 高	約192m	約176m	約172m	約7m	約70m

(注) 主な樹種の欄で下線のものは、その中で特に多くを占める樹種

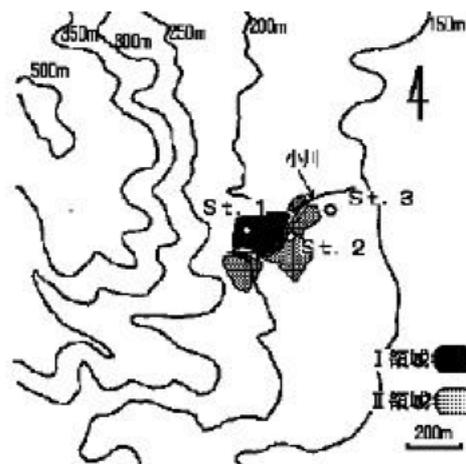
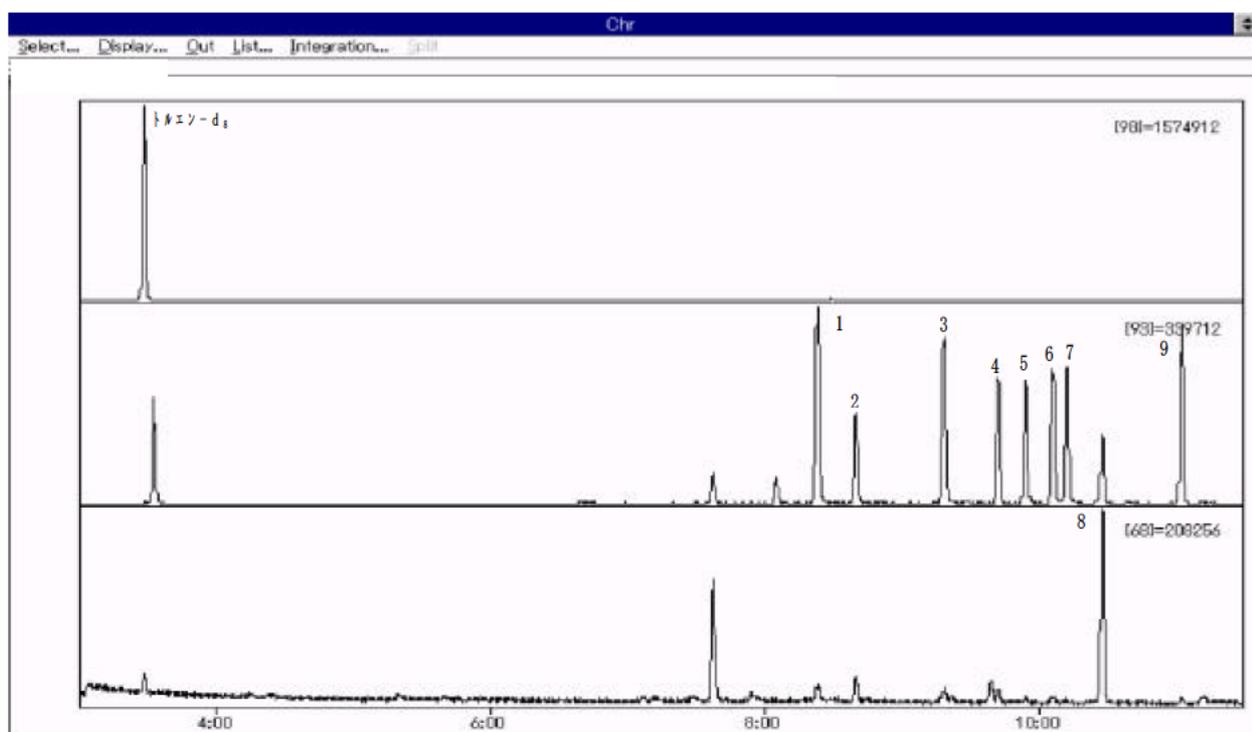


図 1 ヒノキ林内外の調査地点



1: α-ピネン 2: カンフェン 3: β-ピネン 4: ミルセン 5: 2-カルン 6: 3-カルン 7: α-テルピネン 8: リモネン 9: γ-テルピネン

図 2 標準物質(トルエン-d<sub>8</sub>: 2.5ng、テルペン類: 2.5ng)のクロマトグラム

表 4 定量下限値及び変動係数

	α-ピネン	カンフェン	β-ピネン	ミルセン	2-カルン	3-カルン	α-テルピネン	リモネン	γ-テルピネン
定量下限値 (ng/m <sup>3</sup> )	9.0	8.1	5.3	26	15	7.0	20	8.6	25
変動係数 (%)	2.0	3.4	3.4	8.1	4.9	2.8	6.3	3.2	7.2

### 3. 調査方法の検討

#### 3-1 機器分析精度

図2にガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/M S) のクロマトグラムを示した。トルエン-d<sub>8</sub>を内部標準物質として用いて機器の感度補正を行ったことにより、α-ピネン等9物質について良好な同

時分析をすることができた。また、有害大気汚染物質測定マニュアル<sup>3)</sup>に準拠して機器分析精度を求めた。表4に示したとおり繰り返し測定 (n=5、毎回標準物質を約0.125ng注入、大気捕集量を4Lとした) による定量下限値は5.3~26ng/m<sup>3</sup>で、変動係数は2.0~8.1%であった。カラムの昇温プ

表5 標準物質添加回収率

-ピネン	カンフェン	-ピネン	ミルセン	2-カレン	3-カレン	-テルピネン	リモネン	-テルピネン
70	70	44	3.7	21	34	1.2	10	3.4

(注)単位: %

表6 ヒノキ林内外での調査時間及び天候

地点名	St.1	St.2	St.3	St.1	St.2	St.3
測定日	1998/9/1			1998/10/28		
開始時刻	12:00	12:15	12:00	12:15		
終了時刻	13:00	13:10	13:00	13:15		
天候	快晴			快晴		
風速範囲(m/s)	0			0~0.4	0~0.8	0.6~4.4
風向	---			N~NNE	N	W~N
m r t ( )	29.8	31.4	45.3	19.1	20.2	55.5

地点名	St.1	St.2	St.3	St.1	St.2	St.3
測定日	1999/12/17			1999/2/22		
開始時刻	12:00			12:00		
終了時刻	13:00			13:00		
天候	晴れ			晴れ		
風速範囲(m/s)	0~0.5	0~0.5	0~3.5	0~0.5	0~0.3	0~2.0
風向	N	N~NNE	NW~N	NNE~NNW	N	NNW~NNE
m r t ( )	11.8	12.1	28.4	5.0	5.6	29.3

(注)mrt(平均輻射温度)の算出に用いた風速値は風速範囲の中間値とした。

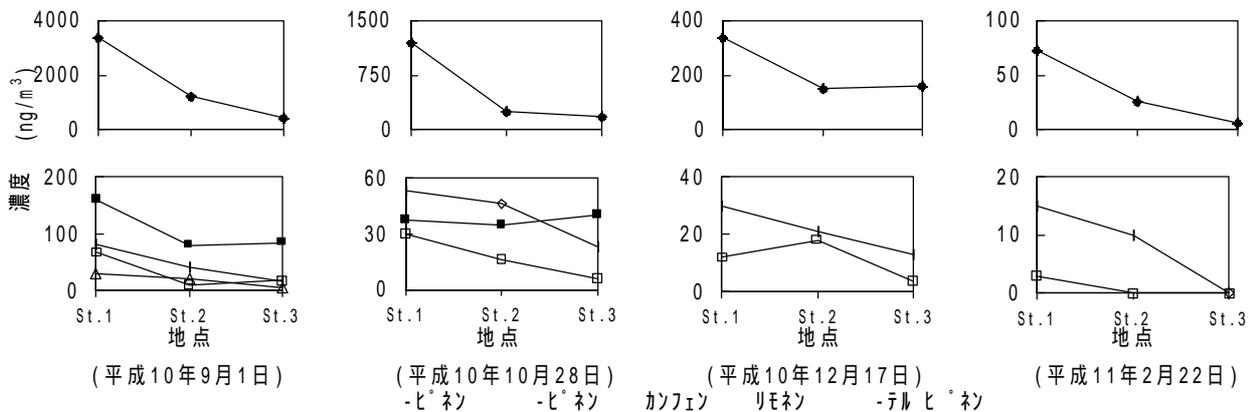


図3 ヒノキ林内外のテルペン類濃度

ログラムをより穏やかなものにすれば定量下限値をより小さくできる可能性がある。

### 3-2 添加回収試験

秋期(10月28日)にSt.1において通常の捕集管と並行して予め大気採取直前に標準物質を一定量(約2.5ng)添加した捕集管を、同時に大気採取し、測定して添加回収率を求めたものを表5に示した。

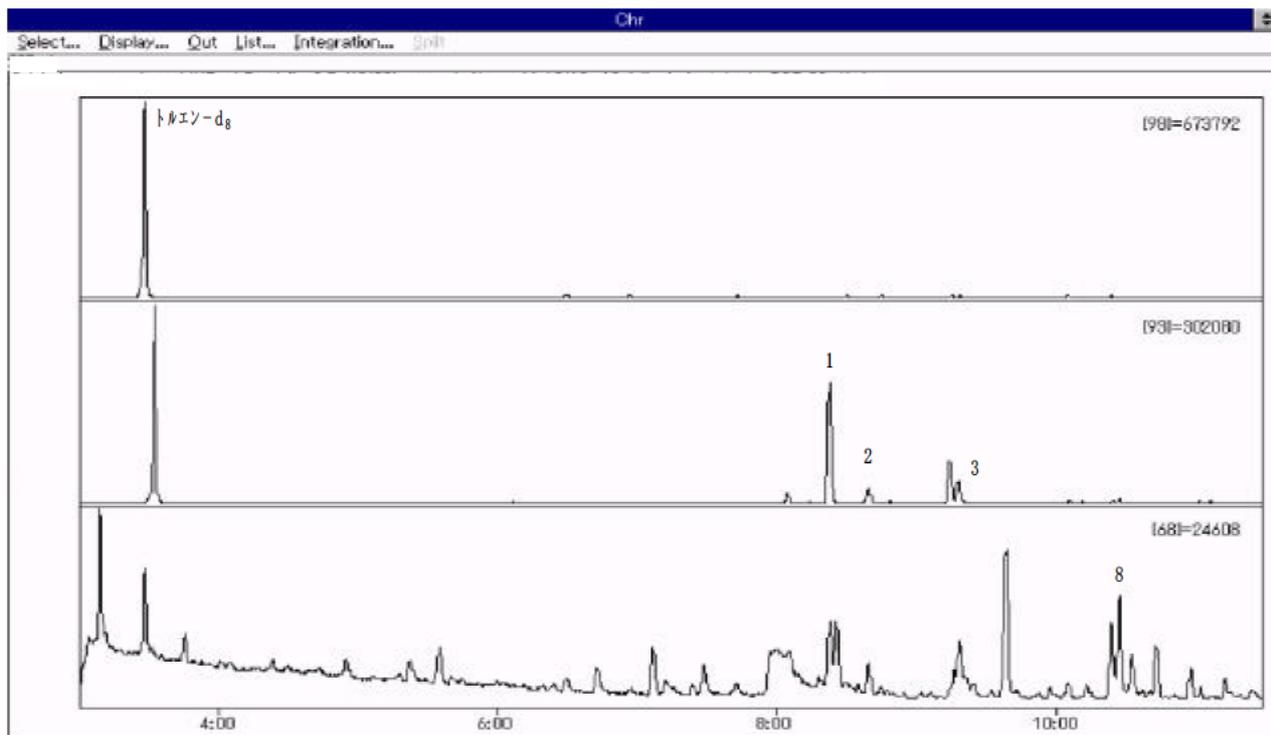
-ピネン及びカンフェンは70%であったがその他の物質については44~1.2%と小さかった。大気中で安定な物質であれば回収率が90~100%程度あることから、テルペン類が大気中でO<sub>3</sub>、NO<sub>x</sub>

及び水分の作用を受けて反応していた<sup>4)</sup>ことがうかがえる。

## 4. 調査結果

### 4-1 テルペン類の挙動

ヒノキ林内外での代表的な調査日の調査時間及び天候を表6に示した。また調査結果を図3に示した。ヒノキからは主に-ピネンが発散される。St.1~St.2~St.3間の-ピネン濃度の横断的分布は、領域と領域の切れ目で低くなっているがSt.3 < St.2 < St.1の順に連続的に高くなっているこ



1:  $\alpha$ -ピネン 2: カンフェン 3:  $\beta$ -ピネン 8: リモネン

図4 大気試料(平成10年10月28日、St. 2)のクロマトグラム

表7 ミカン園での調査時間、天候及び結果

地点名	St. 4	St. 5
測定日	1998/9/4	1998/10/2
開始時刻	11:30	12:25
終了時刻	12:30	13:25
天候	薄曇り	晴れ
風速(m/s)	0~<1	<1~2
風向	E	NW~N
気温(°C)	35.4	26.1
湿度(%)	31.8	66.6
$\alpha$ -ピネン	340	630
カンフェン	<8.1	39
$\beta$ -ピネン	21	160
リモネン	170	410

(注)テルペン類の濃度単位: ng/m<sup>3</sup>

とは確認した。いずれの調査日とも St. 3 から St. 1 へと森林の奥へ向かうほど、すなわちヒノキの樹木の密度が高くなるほど  $\alpha$ -ピネン濃度が高くなっている傾向がある。また  $\alpha$ -ピネン濃度は森林から離れても直ぐには低下せず、拡散した後も付近を漂っていることがわかった。他に検出されたカンフェン、 $\beta$ -ピネン、リモネンについては濃度が必ずしも森林の奥へ向かうほど高くなっていないことから、ヒ

ノキ林の中の小さな樹木及び周辺の樹木等からこれらの物質が発散されていたものと思われる。また  $\gamma$ -テルピネンについては夏期(9月1日)のみ検出されていることから、この物質を発散した植物は秋になると枯れた可能性がある。またテルペン類の濃度は冬期(12月17日、2月22日) < 秋期(10月28日) < 夏期(9月1日)の順に高く、特に夏期に高かった。図4にGC/MSのクロマトグラムの一例を示した。表7にミカン園での調査時間、天候及び結果を示した。ミカン園では主に針葉樹から発散される  $\alpha$ -ピネンに対してミカンの木から発生するリモネンの相対濃度が一般的な森林に比べて高かった。

#### 4-2 微気象の状況

微気象とは人の快適性に強い影響を与える温熱環境のことであり、温度、湿度の他に風速、日射がその要因としてある。今回テルペン類の調査と同時に黒球温度計、気温計及び湿度計を地上約1.5mのところに設置し<sup>5)</sup>、微気象の温度、湿度の調査を実施した。

黒球温度計とは黒球(グローブサーモメーター)内部の温度を測定するものであり、風がないときこ

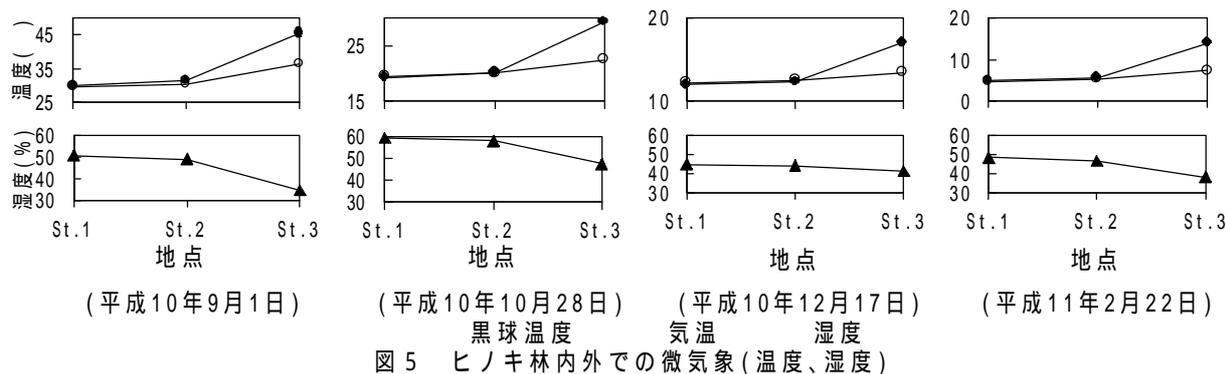


図5 ヒノキ林内外での微気象(温度、湿度)

の測定値(黒球温度)と気温との差の大きさが熱放射量の大きさを示す。弱い風のあるときは対流の因子が加わり、次式により気動を考慮した体感温度指数として、平均輻射温度(mean radiation temperature、mrt) ( )が算出される<sup>6)</sup>。

$$mrt = t_g + 2.37V^{0.5}(t_g - t)$$

ここで、 $t_g$ :黒球温度( )、 $t$ :気温( )、 $V$ :風速(m/s)

表6及び図5にヒノキ林内外での結果を示した。夏期(9月1日)についてみると、St.3からSt.1へと森林の奥へ向かうほど気温及び平均輻射温度が低くなっている。また、風がなかったため黒球温度がそのまま平均輻射温度となっている。奥へ向かうほど平均輻射温度が低いのは樹木により日光が遮られること(遮光作用)によると考えられる。また湿度は森林の奥へ向かうほど高い。これは奥へ向かうほど樹木からの水分蒸散の量が多いためと考えられる。森林の奥へ向かうほど気温が低いのは樹木の遮光作用及び蒸散された水分の気化にともなう冷却作用によると考えられる。上述の変化傾向は秋~冬期(10月28日、12月17日及び2月22日)についてもほぼ同様であったが、夏期よりもその傾向は低くなっている。

## 5.まとめ

森林浴成分であるテルペン類の測定することを目的として、その固体吸着-加熱脱着-ガスクロマトグラフ質量分析方法による測定法を検討した。検討した条件により、夏~冬期の風のない穏やかな晴天日の昼に森林内外等で、テルペン類の挙動、微気象

(温度、湿度)について調査したところ次のようなことがわかった。

- (1) テルペン類のうち、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン、カンフェン、リモネン及び $\alpha$ -テルピネンが検出された。ヒノキ林においては森林の奥ほどヒノキから発生すると思われる $\alpha$ -ピネンの濃度が高かった。またテルペン類の濃度は特に夏期に高かった。ミカン園ではミカンの木から発生すると思われるリモネンの相対濃度が高かった。リモネンはミカンの香りの主成分であり、リフレッシュ効果、免疫機能回復効果があると言われており、たとえば行楽としてのミカン狩りは健康によいと考えられる。
- (2) 気温及び平均輻射温度は森林の奥ほど低く、その傾向は特に夏期に大きかった。湿度については逆に森林の奥ほど高かった。

## 参考文献

- 1) 岩橋基行：香りと環境、理工図書(1995)
- 2) 谷田貝光克：森のすがすがしさのみなもと森の精気を科学する、森林科学、16、7-12(1996)
- 3) 環境庁大気保全局大気規制課：有害大気汚染物質測定方法マニュアル(1997)
- 4) Ruud J.B.Peters, Johannes A.D.V.Renesse V. Duivenbode, Jan H.Duyzer and Henk L.M. Verhagen : The determination of terpenes in forest air, Atmos. Environ., 28, 2413-2419(1994)
- 5) (社)日本林業技術協会 編：森を調べる50の方法、159、東京書籍(1998)
- 6) 日本薬学会 編：衛生試験法・注解、金原出版(1990)

# Amenity of the Forest at the Foot of a Mountain (First Report)

-Mainly on Examination of the Measurement Method-

ICHIOKA Takao, KATOH Susumu, SARAI Eiji, HAYAKAWA Shuuji and TAKAHASHI Masaaki

The measurement method of monoterpenes which emitted from trees examined by the method that the thermal desorption-cold trap GC/MS was measured as a purpose. It could do good simultaneous analysis about 9 kinds of monoterpenes by using Toluene-d<sub>8</sub> with internal standard substance. The quantification limits were 5.3-26 ng/m<sup>3</sup>. The coefficient values were 2.0-8.1%. In the air sampling, the recoveries of 9 kinds of monoterpenes were 70-120%, and it was suggested that monoterpenes reacted on absorbent.

By a condition examined, monoterpenes were measured with the inside and outside of the cypress forest and the tangerine orchards at noon of a day of the calm fine weather which there was not of wind from summer to winter. As a result,  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, camphene, limonene and  $\gamma$ -terpinene were detected. In the cypress forest, the concentration of  $\alpha$ -pinene was high at the depths of the forest. In the tangerine orchards, the relative concentration of limonene considered to emit from trees of tangerine was high.

At the same time, microatmosphere was measured by globe thermometer, thermometer and hygrometer. As a result, as for temperature and mean radiation temperature, the depths of the forest were low, and the depths of the forest were high about the humidity adversely.