

# 京都府南部地域における大気中のイソプレン及び $\alpha$ -ピネン濃度について

平澤 幸代 北野 隆一 齋藤 義弘

## Atmospheric Concentrations of Isoprene and $\alpha$ -pinene in Southern Kyoto Prefecture

Yukiyo HIRASAWA Ryuichi KITANO Yoshihiro SAITO

植物から発生する揮発性有機化合物であるイソプレン及び $\alpha$ -ピネンの大気中濃度を府内3地点で2014年4月から2016年3月に毎月1回測定し、ポテンシャルオゾン濃度、アルデヒド類の濃度との関係を調査した。山林に近い測定地点では夏季にイソプレン濃度が高かった。 $\alpha$ -ピネン濃度は明瞭な季節変動が見られなかった。夏季にイソプレン濃度が高かった日にポテンシャルオゾン及びホルムアルデヒド濃度が高くなる日があったが、イソプレン濃度が低下する11-4月にはポテンシャルオゾン濃度とイソプレン濃度に弱い負の相関があった。 $\alpha$ -ピネン濃度はポテンシャルオゾン濃度と弱い負の相関があった。各地点の揮発性有機化合物濃度から最大オゾン生成推計濃度を算出して比較したところ、3地点ともトルエンによる寄与が最大であった。11-4月に比較して5-10月にイソプレンの寄与が増大しており、特に山林に近い地点でその傾向が顕著であった。ただし、測定した地点間のポテンシャルオゾン濃度の差は小さく、今回調査した地点の範囲内では、個々の揮発性有機化合物の濃度の差によるオゾン濃度への影響は大きくないと考えられた。

キーワード：植物起源揮発性有機化合物、イソプレン、 $\alpha$ -ピネン、ポテンシャルオゾン

Keywords：Biogenic volatile organic compounds, Isoprene,  $\alpha$ -pinene, Potential ozone

### はじめに

国内の光化学オキシダント(Ox)と微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)は大気環境基準を超過している物質である。植物は大気中にさまざまな揮発性有機化合物(VOC)を大量に放出し、OxやPM<sub>2.5</sub>の生成に関与するといわれている。近年では、落葉広葉樹から大量に大気中に放出されるイソプレン及び針葉樹から放出されるモノテルペン類について、都市大気中での調査事例<sup>1-3)</sup>がある。また、松永らによる都市大気の実試料に植物起源揮発性有機化合物(BVOC)を添加しUVを照射したチャンバー実験<sup>4,5)</sup>によると、添加なしの場合に比較してBVOCを添加した方がオゾン濃度やホルムアルデヒド濃度が増加する結果となっている。

本報では、府内3地点で大気中のイソプレン及びモノテルペン類の一つである $\alpha$ -ピネン濃度を測定した結果、さらに、それらとOx濃度や光化学反応生成物であるアルデヒド類の濃度との関係について検討し、得られた知見を報告する。

### 方法

#### 1. 測定地点

大気常時監視測定局であり、有害大気汚染物質環境モニタリング調査を実施している、図1に示す久御山局(久御山町)、国道1号局(八幡市)及び国道171号局(大山崎町)の3地点で測定を行った。3地点周辺の人為発生源の状況については既報<sup>6)</sup>のとおりである。近隣の森林としては、久御山

局の南南西約3km、国道1号局の北西約2km、国道171号局の南東約1.5kmには男山があり、また、国道171号局の北西～北方向約200m以北に西山が広大に広がっている。環境省自然環境局生物多様性センターによる自然環境保全調査の植生調査によると、男山には主に竹林、カナメモチーコジイ群集、モチツツジ-アカマツ群集、西山の南端付近ではアバマキ-コナラ群集、竹林、モチツツジ-アカマツ群集などが広がっている。(自然環境 Web-GIS, URL [http://gis.biodic.go.jp/webgis/?\\_ga=2.202759380.415409164.1499217948-694962774.1461638514](http://gis.biodic.go.jp/webgis/?_ga=2.202759380.415409164.1499217948-694962774.1461638514))

#### 2. 測定物質

測定物質を表1に示す。BVOCとしてイソプレン及び $\alpha$ -ピネンを測定したほか、VOCからの光化学二次反応生成物であり、それ自体がオゾンを生じるといわれているホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド、さらに、人為起源VOCのうち光化学反応性が高く、一般大気環境中で高濃度で検出される芳香族炭化水素についても併せて調査を行った。また、試料採取日のOx濃度も調査した。

#### 3. 測定方法及び測定期間

VOC及びアルデヒド類については、有害大気汚染物質測定方法マニュアル(環境省水・大気環境局大気環境課、2001年3月最終改訂)<sup>7)</sup>に従って測定を行った。

すなわち、試料採取は2014年4月から2016年3月の毎月1回、平日の24時間とし、VOCについてはキャニスター容器に大気を採取した後、高純度窒素ガスで約2倍に加圧希釈し、試料濃縮装置(Entech社製:Entech-7100A)により濃縮し、GC-MS(Agilent社製:6890/5973N)に導入して、成分

(平成29年12月18日受理)

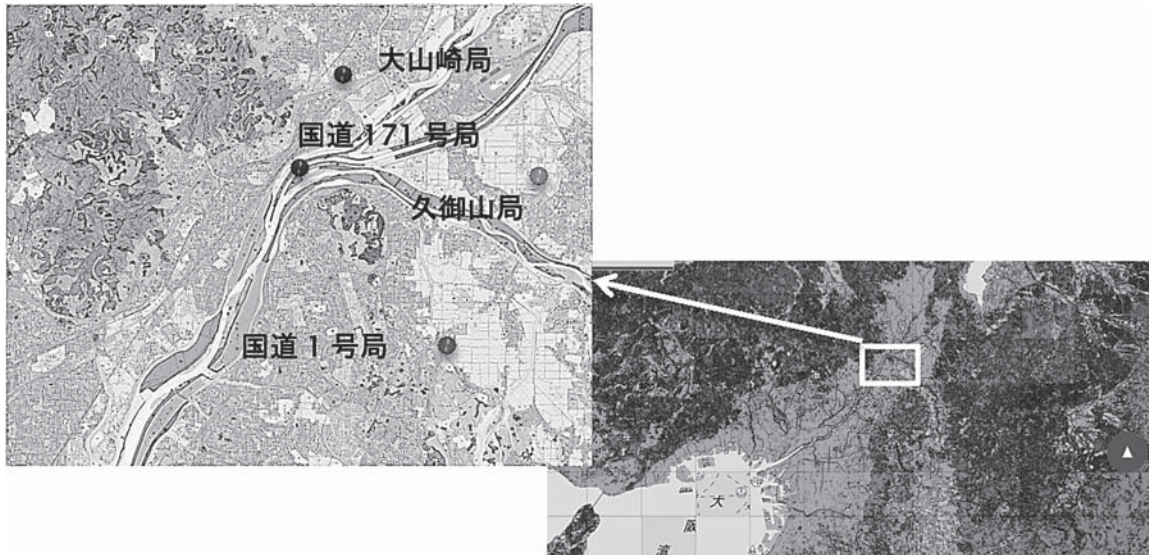


図1. 揮発性有機化合物濃度、アルデヒド類、光化学オキシダントの測定地点（国道171号局は光化学オキシダント計が設置されていないため大山崎局の測定値を使用した）。原図は「第6-7回自然環境保全基礎調査植生調査報告書」（環境省生物多様性センター）（URL [http://www.biodic.go.jp/kiso/vg/vg\\_kiso.html#mainText](http://www.biodic.go.jp/kiso/vg/vg_kiso.html#mainText)）の1/25,000植生図「淀」GISデータ（環境省生物多様性センター）を使用し、筆者が作成・加工したものである（URL <http://gis.biodic.go.jp/webgis/sc-002.html#webgis/523525>）。

表1 本報で調査対象とした物質とオゾン生成能(MIR値)

	物質	MIR値 <sup>9)</sup>
植物起源	イソプレン	10.6
	$\alpha$ -ピネン	4.51
アルデヒド類	ホルムアルデヒド	9.46
	アセトアルデヒド	6.54
芳香族炭化水素	C7 トルエン	4
	C8 エチルベンゼン	3.04
	<i>o</i> -キシレン	7.64
	<i>m,p</i> -キシレン	7.795
	スチレン	1.73
	C9 1,2,3-トリメチルベンゼン	12
	1,2,4-トリメチルベンゼン	8.87
	1,3,5-トリメチルベンゼン	11.8
	プロピルベンゼン	2.03
	2-エチルトルエン	7.39
	3-エチルトルエン	7.39
4-エチルトルエン	4.44	

の同定と定量を行った。また、アルデヒド類については、DNPH捕集管に大気を捕集した後、アセトニトリルで抽出し高速液体クロマトグラフ法により分析を行った。

Ox濃度は紫外線吸収法、また二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)及び窒素酸化物(NOx)濃度は化学発光法による大気常時監視時間値データを用いた。なお、国道171号局はオキシダント自動測定機を設置していないため、同測定局の北東約2kmにある大山崎局の値を使用した。

#### 4. 解析方法

イソプレン濃度、 $\alpha$ -ピネン濃度、Ox濃度、アルデヒド濃度の2年間の各月の測定値について、イソプレン濃度が高くなる5-10月と、11-4月にわけて相関分析を行った。ただ

しOxの主成分であるオゾンは一酸化窒素と瞬時に反応し消失することから、潜在的なオゾン濃度としてポテンシャルオゾン濃度(PO = Ox濃度 + 二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)濃度 -  $\alpha$  × 窒素酸化物(NOx)濃度、 $\alpha$ は先行研究<sup>8)</sup>で用いられている0.1とする)を使用した方が解析には有用である。そこでPOの時間値を求め、さらに、VOC等の試料採取日の日最高値及び日平均値を算出して解析に用いた。なお、3地点でPO濃度は日単位で同程度の変動を示したため、相関分析では一般局であり欠測がなかった大山崎局の値を使用した。

また、VOC各成分の光化学オキシダント生成への寄与について比較するため、各物質の大気中濃度にVOC変化量あたりの最大オゾン変化量である最大オゾン生成能(Maximum Incremental Reactivity, 以下MIR)を乗じて最大オゾン生成推計濃度の算出を試みた。ここでMIR値は先行研究で用いられている値<sup>9)</sup>を使用した。MIR値を表1に示す。

なお、2014年10月の久御山局のアルデヒド類については、試料採取日がVOCと別日となったため、解析から除外した。

## 結果及び考察

3地点のイソプレン濃度、 $\alpha$ -ピネン濃度、PO日平均値及び日最高値、ホルムアルデヒド濃度、アセトアルデヒド濃度の経月変化を図2に示す。また、イソプレン濃度及び $\alpha$ -ピネン濃度の統計量を表2に示す。さらに、2年間の各月の測定値を5-10月と11-4月に分けて地点間及び物質間の相関係数を求めたものを表3に示す。イソプレン濃度、 $\alpha$ -ピネン濃度、大山崎局のPO濃度の関係図を図3に示す。

### 1. イソプレン濃度及び $\alpha$ -ピネン濃度

図2によるとイソプレン濃度は山の近い国道171号局にお

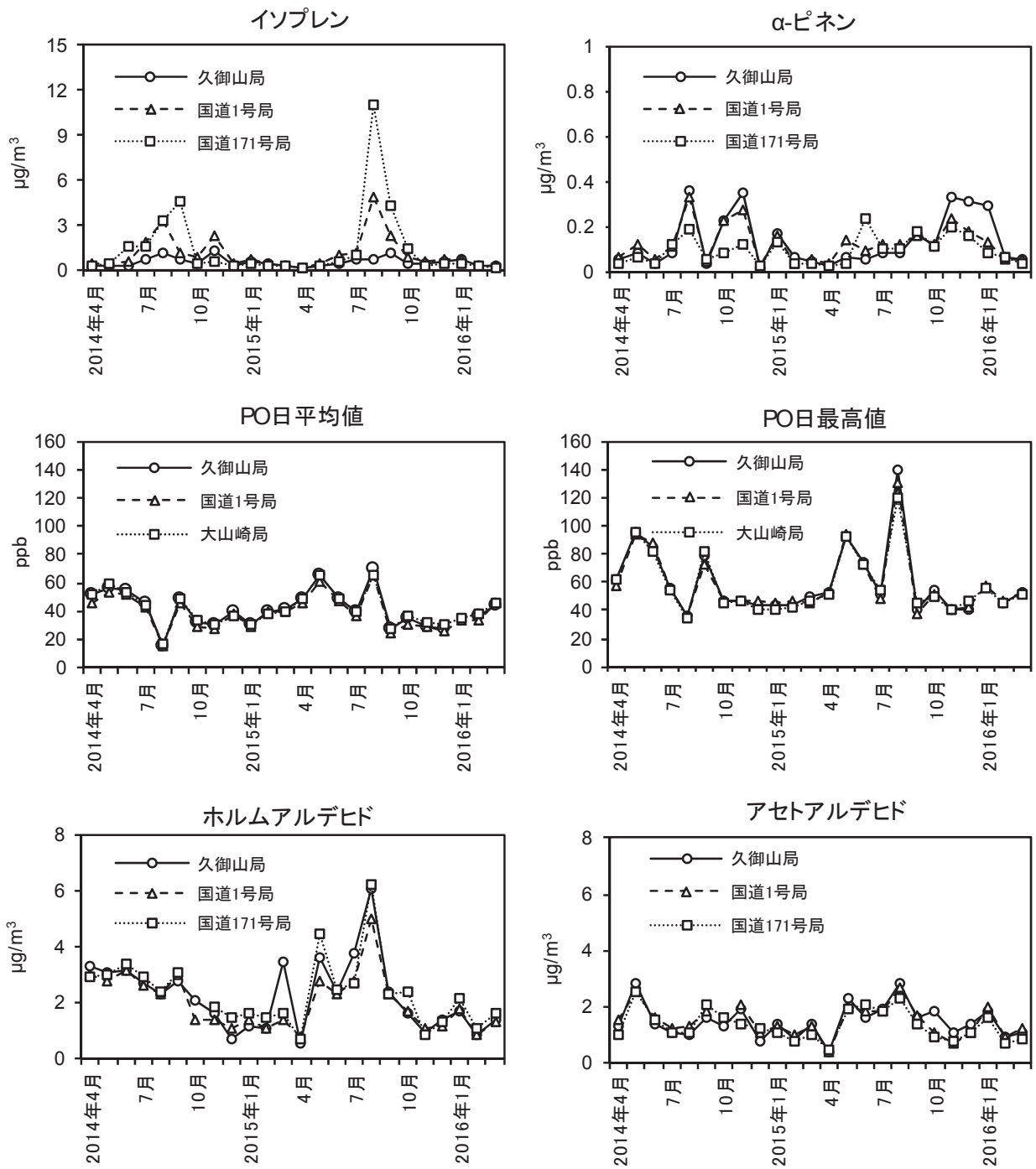


図2. 2014年4月～2016年3月における各月の大気中イソプレン、 $\alpha$ -ピネン、ポテンシャルオゾン (PO) 日平均値、PO日最高値、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド濃度の経月変動

表2 2014年4月～2016年3月における大気中イソプレン濃度及び $\alpha$ -ピネン濃度の統計量

物質	測定地点	最小値	25%タイル値	中央値	75%タイル値	最大値
イソプレン	久御山局	0.11	0.24	0.42	0.70	1.3
	国道1号局	0.12	0.40	0.66	1.5	4.8
	国道171号局	0.063	0.28	0.44	1.6	11
$\alpha$ -ピネン	久御山局	0.020	0.053	0.081	0.26	0.36
	国道1号局	0.028	0.058	0.12	0.17	0.33
	国道171号局	0.025	0.038	0.087	0.14	0.24

(注) n=24、単位は全て $\mu\text{g}/\text{m}^3$



表3 2014年4月から2016年3月の測定地点間及び物質濃度間の相関係数

		久御山			国道1号			国道171号			久御山			国道1号			国道171号			大山崎	
		久御山	国道1号	国道171号	久御山	国道1号	国道171号	久御山	国道1号	国道171号	久御山	国道1号	国道171号	久御山	国道1号	国道171号	久御山	国道1号	国道171号	PO平均値	PO最高値
		イソプレン	イソプレン	イソプレン	α-ピネン	α-ピネン	α-ピネン	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド	PO平均値	PO最高値
久御山	イソプレン		0.61*	0.41	-	-	-	-0.07	-0.28	-0.02	-0.39	-0.29	-0.41	-0.69*	-0.53						
国道1号	イソプレン			0.87**	-	-	-	0.54	0.46	0.57	0.09	0.23	-0.03	-0.12	0.12						
国道171号	イソプレン				-	-	-	0.67*	0.64*	0.75**	0.31	0.43	0.21	0.16	0.42						
久御山	α-ピネン					0.97**	0.42	-0.35	-0.31	-0.42	-0.43	-0.33	-0.47	-0.76**	-0.64*						
国道1号	α-ピネン						0.38	-0.25	-0.19	-0.37	-0.33	-0.23	-0.38	-0.65*	-0.56						
国道171号	α-ピネン							-0.32	-0.45	-0.28	-0.37	-0.28	-0.23	-0.56	-0.47						

※n=12

		久御山			国道1号			国道171号			久御山			国道1号			国道171号			大山崎	
		久御山	国道1号	国道171号	久御山	国道1号	国道171号	久御山	国道1号	国道171号	久御山	国道1号	国道171号	久御山	国道1号	国道171号	久御山	国道1号	国道171号	PO平均値	PO最高値
		イソプレン	イソプレン	イソプレン	α-ピネン	α-ピネン	α-ピネン	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド	PO平均値	PO最高値
久御山	イソプレン		0.95**	0.83**	-	-	-	-0.02	0.28	0.08	0.77**	0.74**	0.68*	-0.63*	-0.10						
国道1号	イソプレン			0.71**	-	-	-	0.00	0.22	0.06	0.68*	0.66*	0.57	-0.56	-0.15						
国道171号	イソプレン				-	-	-	-0.01	0.23	0.08	0.78**	0.64*	0.74**	-0.87**	-0.33						
久御山	α-ピネン					0.94**	0.87**	-0.11	0.01	0.01	0.68*	0.43	0.52	-0.73**	-0.13						
国道1号	α-ピネン						0.88**	-0.07	0.00	0.02	0.65*	0.40	0.43	-0.70**	-0.23						
国道171号	α-ピネン							-0.21	-0.23	-0.13	0.43	0.07	0.22	-0.76**	-0.40						

※n=12。ただし、久御山局のホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドのみn=11。\*はp<0.05、\*\*はp<0.01。

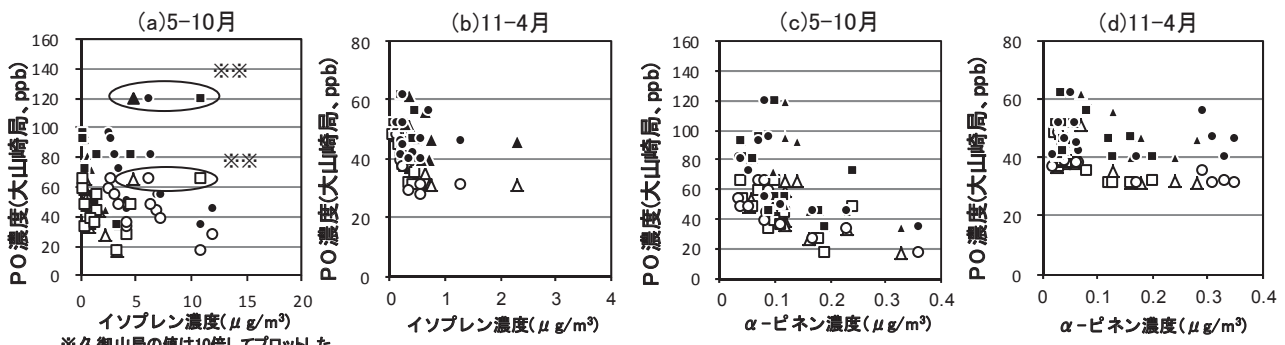


図3. 2014年4月～2016年3月の各月のイソプレン濃度及びα-ピネン濃度とPO濃度(大山崎局)を5～10月、11～4月に分けてプロットした関係図

▲：国道1号局 (PO日最高値)、■：国道171号局 (PO日最高値)、●：久御山局 (PO日最高値)、△：国道1号局 (PO日平均値)、□：国道171号局 (PO日平均値)、○：久御山局 (PO日平均値)

※ (a) においては久御山局のイソプレン濃度は10倍してプロットした。

※※ (a) の丸囲いは2015年8月の測定値

いて夏期に他の2地点に比較して顕著に高くなった。イソプレンは日本に多く生息するコナラ属など広葉樹の葉が生育する夏に放出が盛んになるといわれており、国道171号局の高濃度も近隣の山林からの影響を受けた可能性がある。11-4月のイソプレン濃度は5-10月より低濃度ではあるが、表3によると3地点の相関は強かった。イソプレンは11-4月の植物からの放出量は5-10月に比較して小さいと考えられ、近傍の発生源の影響は小さく気象の影響によりイソプレンの濃度が一様に変動したものと示唆される。

図2によるとα-ピネン濃度は調査した2年間とも全3地点において11月、12月に濃度上昇する傾向が見られたが明確な季節変動はなく、イソプレンに比較して低濃度であった。表3によると5-10月は久御山局と国道1号局間で、また、11-4月は3地点間でα-ピネン濃度は強い相関を示したが、測定地点周辺の地理的条件との関係は明らかにならなかった。

## 2. イソプレン及びα-ピネン濃度とポテンシャルオゾン濃度の関係

図2によるとPOは3地点とも同程度で濃度変動しており、2014及び2015両年の5月及び6月、2015年8月に濃度上昇

が見られた。

イソプレン濃度とPO濃度の関係では、図3(a)、図3(b)及び表3によると久御山局で5-10月及び11-4月いずれの時期でもPO日平均値との有意な負の相関が認められた。久御山局は近隣に大規模な山林はなく、他の2地点のような夏期のイソプレンの濃度上昇は見られない。このため光化学反応による分解を含むイソプレンの消失量が植物からのイソプレンの発生量を上回り、PO濃度の上昇に伴いイソプレン濃度が低下した可能性がある。5-10月においては、図3(a)及び表3を見ると国道1号局、国道171号局のPO濃度及びイソプレン濃度間の相関は強くないが、これらの濃度が測定期間中最大となった2015年8月の事例を除けば、PO濃度とイソプレン濃度の負の相関が明確になった(3地点の相関係数rの範囲: -0.69 ~ 0.16 → -0.81 ~ -0.49)。この2015年8月の事例ではイソプレンの消失量よりも発生量が上回ってイソプレンが高濃度となったと推察される。

図3(c)、図3(d)及び表3によると、α-ピネン濃度では、5-10月の久御山局及び国道1号局、11-4月の3地点でPO日平均値との有意な負の相関が認められた。これはイソプレンと同様に光化学反応によりα-ピネンが分解されるため、POが高い日はα-ピネンが低濃度となったと考えられた。

### 3. イソプレン及び $\alpha$ -ピネン濃度とアルデヒド類の関係

#### 3.1 ホルムアルデヒド

ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドは、発生源から大気への一次排出の他、光化学二次生成により発生するといわれている<sup>10)</sup>。図2に示したとおりホルムアルデヒド濃度は3地点でよく連動しており、広域的な汚染の影響が大きいと考えられる。また、5-10月にはPO日平均値とホルムアルデヒド間で $r=0.66\sim 0.75$ 、PO日最高値とホルムアルデヒド間で $r=0.77\sim 0.84$ と相関が強く、この時期には光化学反応が盛んな日にホルムアルデヒドの生成も盛んであったと考えられる。表3のイソプレン濃度とホルムアルデヒドの関係で見ると、夏季に濃度上昇が顕著となった国道171号で5-10月に有意な正の相関が認められたが、11-4月では有意な相関は認められなかった。イソプレンの光化学反応によりホルムアルデヒドが二次生成すると言われているが、イソプレンの地点間の濃度差に比較してホルムアルデヒド濃度の地点間の差は小さかったことから、今回の調査地点でのホルムアルデヒド濃度に対するイソプレンからの生成の寄与は大きくないことが示唆される。

表3によると $\alpha$ -ピネンとホルムアルデヒドはどちらの時期も有意な相関はなかった。

#### 3.2 アセトアルデヒド

図2によると、アセトアルデヒドもホルムアルデヒドと同様に3地点で濃度が連動していた。5-10月にはPO日平均値とアセトアルデヒド間で相関係数が $0.69\sim 0.73$ 、PO日最高値とアセトアルデヒド間で $0.78\sim 0.85$ と相関が強かった。表3によると、イソプレン濃度とアセトアルデヒド濃度は5-10月では有意な相関がなかったが、11-4月は正の相関が認められた。イソプレンからアセトアルデヒドが二次生成するという報告例はなく理由は不明であるが、細野ら<sup>11)</sup>も埼玉県内において、観測条件が本報とは異なるものの、イソプレンとアセトアルデヒドの正の相関があったと報告している。BVOCとアセトアルデヒドの関係については今後さらに知見が必要である。

### 4. 最大オゾン生成推計濃度

図4に3地点の各月の表1に示す物質ごと、かつ5-10月及び11-4月の期間別に平均した最大オゾン生成推計濃度を示す。

3地点とも、いずれの時期でも、トルエンの寄与が最大であった。久御山局及び国道1号局では、イソプレンの寄与はトルエンや芳香族炭化水素(C8, C9)の人為起源VOCやアルデヒド類よりも小さかった。イソプレンの寄与は5-10月が11-4月よりも大きく、特に国道171号局でその傾向が顕著であった。国道171号局では5-10月にイソプレンの寄与がトルエンの次に大きく、ホルムアルデヒドと芳香族炭化水素(C9)と近い値になった。 $\alpha$ -ピネンの寄与は3地点ともほとんどなかった。

このようにオゾン生成推計濃度に寄与する物質は今回の測定地点間で異なっていたが、ポテンシャルオゾン濃度の差は小さいことから、この地域内のオゾンは、より広域的な汚染要因が支配的であることが示唆される。

### まとめ

- (1) 府南部に位置する久御山局、国道1号局、国道171号局で大気中のイソプレン濃度及び $\alpha$ -ピネン濃度を測定したところ、山林の近くの国道171号局で夏季にイソプレンが高濃度となった。 $\alpha$ -ピネン濃度は地理的に特徴的な濃度変動は見られなかった。
- (2) イソプレン濃度が上昇する夏季にPO濃度が3地点一様に上昇したが、この時期を除くとイソプレン及び $\alpha$ -ピネン濃度とPO濃度には負の相関があった。POと同様に、イソプレンの夏期の上昇時にホルムアルデヒド濃度が3地点一様に上昇した。
- (3) 物質ごとの最大オゾン生成推計濃度を試算したところ、3地点ともトルエンが最大であり、久御山局及び国道1号局では、イソプレンの寄与はトルエンや芳香族炭化水素(C8, C9)の人為起源VOCやアルデヒド類よりも小さかった。国道171号局では夏季にイソプレンの寄与が

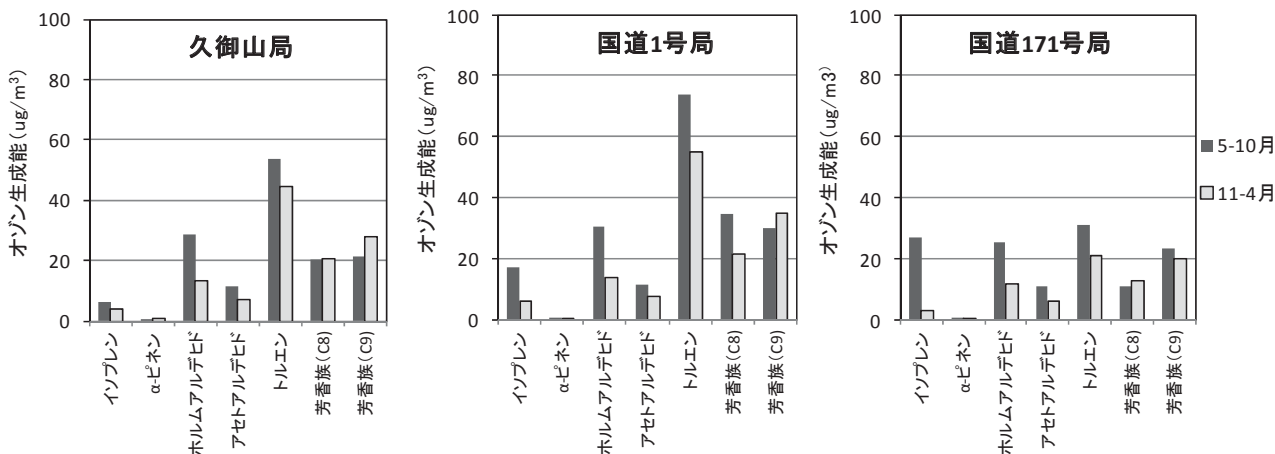


図4. 2014年4月～2016年3月の各月の物質濃度にMIR値を乗じて算出した最大オゾン生成濃度の期間別(5-10月及び11-4月)平均値

トルエンの次に大きくなった。 $\alpha$ -ピネンの寄与はほとんどなかった。ただし、PO濃度の地点差は小さかったことから、この地域内のオゾンは、より広域的な汚染要因が支配的であることが示唆された。

## 謝辞

本調査に係る試料採取や大気常時監視データの管理については大気課のみなさまにお世話になりました。

## 引用文献

- 1) 内田悠太, 上野広行, 石井康一郎, 鈴木智絵. 2011. 首都圏における大気中 VOC 成分のオゾン生成への寄与. 東京都環境科学研究所年報, 23-32.
- 2) 福崎有希子, 福田亜佐子. 2014. 平成 24 年度光化学オキシダントに係る揮発性有機化合物 (VOC) の調査. 横浜市環境科学研究所報, 38, 8-11.
- 3) 池田好美, 吉川奈保子, 西村和彦, 青木和昭. 2013. 川崎市における植物起源揮発性有機化合物の大気環境調査. 川崎市環境総合研究所年報, 1, 52-54.
- 4) 松永壮, 石倉淳士, 齊藤伸治, 上野広行. 2014. チャンバー実験による生物起源 VOC のオゾン生成能評価. 東京都環境科学研究所年報, 31-35.
- 5) 松永壮, 石倉淳士, 島田幸治郎, 星純也, 齊藤伸治, 上野広行. 2015. 生物起源 VOC を添加した東京の都市大気への光照射によるオゾンとホルムアルデヒドの生成. 大気環境学会誌, 50 (5), 233-238.
- 6) 平澤幸代, 辻昭博, 日置正, 齋藤義弘. 2016. 京都府における大気中揮発性有機化合物及びアルデヒド類濃度の経年変化. 京都府保健環境研究所年報, 61, 61-67.
- 7) 環境省水・大気環境局大気環境課, 有害大気汚染物質測定方法マニュアル. 平成 23 年 3 月.
- 8) Itano Y, Bandow H, Takenaka N, Saitoh Y, Asayama A, Fukuyama J. 2007. Impact of NO<sub>x</sub> reduction on long-term ozone trends in an urban atmosphere. Science of the Total Environment, 379, 46-55.
- 9) California Environmental Protection Agency Air Resources Board : Amendments to the Tables of Maximum Incremental Reactivity (MIR) Values
- 10) 坂本和彦, 小島登喜子, 原誠志, 大塚壮一, 岩本一星, 八巻直臣. 1993. 夏期における大気中脂肪族アルデヒドと芳香族アルデヒドの一次排出と二次生成. 環境化学, 3 (4), 729-737.
- 11) 細野繁雄, 松本利恵, 佐坂公規. 2016. 埼玉県内の大気中ホルムアルデヒド濃度の継続観測結果. 全国環境研会誌, 41 (2), 15-20.