

## 奈良県内大気中のアルデヒド類及び前駆体の調査

久保友佳子・村上友規・上林政貴\*・杉本恭利

Monitoring of Aldehydes and Their Precursors in the Atmosphere of Nara Prefecture

KUBO Yukako・MURAKAMI Yuki・KAMBAYASHI Masaki and SUGIMOTO Kiyotoshi

### 緒言

大気環境分野において代表的なアルデヒド類（ALD）であるホルムアルデヒド（FA）及びアセトアルデヒド（AA）は大気汚染防止法に基づき、有害大気汚染物質の優先取組物質として定められ、環境動態の把握及び排出抑制が求められている。ALDは様々な固定発生源から直接排気される他、ボイラーや自動車などの排ガス中にも含まれている。特に都市部においては自動車を中心とした移動体から大気環境中への放出量が多いとされている。このように一次的に排出されるほか、光化学反応が活発になる夏季には、大気中での二次生成の寄与が6～8割と言われている<sup>1) 2)</sup>。

奈良県内のALD類の状況としては、既報<sup>3)</sup>にて報告を行ったとおり、一次排出は減少傾向にあるにも関わらず、大気中濃度は増加傾向にあり、近年は二次生成の寄与が高くなっている可能性がある。二次生成されるALD類については、その前駆体と併せて考察することが望まれる。Isopreneは夏季の大気中FAの前駆体として寄与の8～9割を占めており<sup>4)</sup>、樅、竹及び草本などから放出される事が知られている。また、Isopreneの放出には光依存性及び温度依存性があり、夏に多量に放出される。一方で、AAの前駆体として最も主要なものは、Propylene, cis-2-Butene, trans-2-Butene, cis-2-Pentene, trans-2-Pentene等のアルケン類であるとの報告がある<sup>4)</sup>。他にも、スギ等針葉樹から放出される $\alpha$ -Pineneや $\beta$ -PineneもAAの前駆体とされている<sup>4)</sup>。また、一般的にEthanolの酸化によりAAが二次生成されることが知られており、自動車にエタノール燃料を比較的多く使用しているブラジルでは、AAの大気中濃度が他都市と比較して高いという報告がある<sup>5)</sup>。また、東京都では大気中EthanolとAAの経時変化の挙動が類似し、大気中での二次生成による濃度の上昇が示唆されたとの報告もある<sup>6)</sup>。さらに、漆喰にEthanolを塗布すると、AAが二次生成し、さらにAAが漆喰中の水酸化カルシウムと反

応することで酢酸ナトリウムを経てAcetoneとなるという報告もある<sup>7)</sup>。

そこで、本研究では、ALD類及びその前駆体の環境実態を把握することを目的とし、二次生成が多いとされる夏季に時間分解測定を行い、その結果を解析した。

### 方法

#### 1. 対象物質

対象物質を表1に示すFAの前駆体としてIsoprene, AAの前駆体としてPropylene, cis-2-Butene, trans-2-Butene, cis-2-Pentene, trans-2-Pentene,  $\alpha$ -Pinene,  $\beta$ -Pinene, Ethanolを選定した。またAAの反応生成物であるAcetoneの測定も行った。

表1 対象物質

	種別	成分
FA前駆体	植物由来	Isoprene
AA前駆体	アルケン類	Propylene, cis-2-Butene, trans-2-Butene, cis-2-Pentene, trans-2-Pentene
	植物由来	$\alpha$ -Pinene, $\beta$ -Pinene
	アルコール類	Ethanol
AA反応生成物	ケトン類	Acetone

#### 2. Ethanol及びAcetoneの測定方法の検討

Ethanol及びAcetoneは当センターにて測定実績がなかったため、既報<sup>8) 9) 10)</sup>を参考に測定方法の検討を行った。

##### 1) 標準試料の作成

Ethanol（試薬特級、和光純薬(株)製）及びAcetone（試薬特級、和光純薬(株)製）を規定量混合した。高純度窒素（太陽日酸(株)製）に満たされた500 mL真空瓶に混合試薬をマ

マイクロシリンジで注入し、気化させることで標準原ガスとした。2時間後、ガスタイトシリンジで標準原ガスを規定量採取し、洗浄後に十分に減圧し、あらかじめ50 µLの水を添加したキャニスターに注入した。その後、高純度窒素で100kPaまで加圧することで、標準ガスを調製した。キャニスターの加湿に用いる添加水は純水製造装置（ADVANTEC製）から採取した超純水を加熱沸騰させたものを用いた。標準ガスを圧希釈することで検量線用標準試料を作製し、さらに濃縮装置への各標準試料の導入量を変えることで9点（12.5, 25, 50, 100, 250, 500, 1000, 2500, 5000 ppt）の検量線を作成した。

## 2) 測定条件

測定には濃縮装置としてEntech7200（Entech製）を、GC/MSはAgilent7890GC with a 5977 MSD（Agilent製）を使用した。表2にGC/MSの測定条件を示す。この条件は当センターにて有害大気汚染物質の測定に用いてきた条件からSCAN範囲のみを変更したものである。また、保持時間の確認及びライブラリ検索を行い、表3に示した定量イオン及び参照イオンを確認することでEthanol及びAcetoneと同定した。

表2 条件

導入量	400 mL
カラム	DB-1 (60 m×0.32 mm 1.0 µm)
流量	50 mL/min
オープン温度	35°C (4 min) →5°C/min→140°C →15°C/min→220°C (2min)
MSイオン源温度	250°C
MS四重極温度	150°C
モード	SIM・SCAN
SCAN範囲	m/z 29~270 (変更前 m/z 35~270)
ヘリウムガス	1.5 L/min
定量方法	内部標準法 (Toluene-d8)

表3 同定イオン

	定量イオン(m/z)	参照イオン(m/z)
Ethanol	45	31
Acetone	58	43

## 3) ブランク測定

洗浄後十分に減圧したキャニスターを用意し、50 µLの水を添加し、高純度窒素で200 kPaまで加圧し、ブランク

試料を作成した。

## 4) 添加回収試験

Ethanol及びAcetoneがキャニスターから十分に回収されることを確認するため、添加回収試験をおこなった。Ethanol（試薬特級，和光純薬（株）製）及びAcetone（試薬特級，和光純薬（株）製）を規定量混合した。高純度窒素に満たされた500 mL真空瓶に規定量の混合試薬をマイクロシリンジで注入し、2時間気化させた。注入量については注入前のシリンジと注入後のシリンジの重量をはかり、その差から正確な注入量を算出した。洗浄後に十分に減圧し、あらかじめ50 µLの水を添加したキャニスターを4個用意し、うち1個には気化させた混合試薬をガスタイトシリンジで規定量添加した。その後、同じ場所で同時に大気試料の採取を行った。採取した試料を測定し、得られた結果から式1を用いて回収率を算出した。

$$\text{回収率(\%)} = (A_{std} - A_{air}) / A_{add} \times 100 \quad (\text{式1})$$

$$\left( \begin{array}{l} A_{std} : \text{標準添加キャニスター内の対象物質質量 (\mu\text{g})} \\ A_{air} : \text{標準無添加キャニスター内の対象物質質量 (\mu\text{g})} \\ A_{add} : \text{標準の添加量 (\mu\text{g})} \end{array} \right)$$

## 5) 下限値の算出

検量線の最低濃度の5回繰り返し測定による標準偏差(σ)から検出下限値(3σ)及び定量下限値(10σ)を算出した。

## 3. 時間分解測定

### 1) 測定期間

2023年夏季（7月24日～28日）に日中2時間毎（D1: 9～11時, D2: 11～13時, D3: 13～15時, D4: 15～17時）、夜16時間（N: 17～翌9時）の時間分解測定を行った。また、夏季との比較のため2024年冬季（2月26日～3月1日）にも同様の測定を行った。

### 2) 採取地点

一般大気汚染測定局である桜井局に隣接する保健研究センター屋上にて試料採取を行った。本地点周辺にはスギ等の山林が多く広がっており、植物の影響を受けやすい地点と考えられる。



図1 採取地点

### 3) 測定及び解析方法

環境省の「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」<sup>11)</sup>に従い測定した。ただし、Ethanol及びAcetoneについては検量線がないため、前述のとおり測定方法の検討を行い、2025年1月に作成した検量線を使用し、SCANデータを解析することで大気中濃度を算出した。そのため、データについてはある程度の不確かさを含むことに留意する必要がある。

また気象条件については桜井局の常時監視データ及び気象庁のホームページより奈良県のデータを引用した。

## 結果と考察

### 1. Ethanol及びAcetone測定の検討結果

検量線の結果を図2に示す。決定係数がどちらも0.99以上であり、直線性は良好と判断した。また、定量下限値、検出下限値は表4のとおりであった。添加回収率は表5のとおりどちらも85%以上と良好な結果であった。以上の結果より、環境調査に適応できることを確認した。また、ブランク値は定量下限値以下であった。

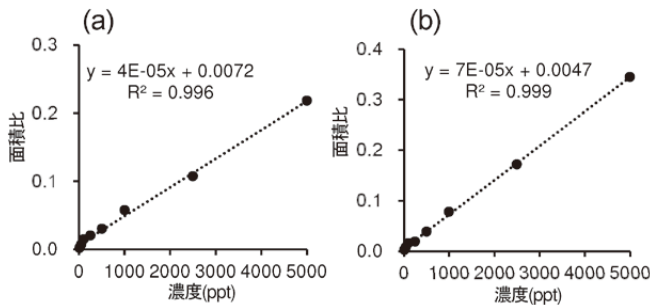


図2 (a)Ethanol, (b)Acetone 検量線

表4 下限値

	検出下限値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	定量下限値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Ethanol	0.0081	0.027
Acetone	0.022	0.073

表5 添加回収試験結果

	標準添加量 ( $\mu\text{g}$ )	大気中濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	回収率 (%)
Ethanol	0.019	14.0	96
Acetone	0.023	4.6	86

### 2. 夏季時間分解測定結果

#### 1) 気象条件

図3に採取時の日射量、気温、風速、風向を示す。日中は連日 $30^{\circ}\text{C}$ 以上、最高気温は $35^{\circ}\text{C}$ 以上の猛暑日であった。また、27日のD4、28日のD3、D4については曇りであったため、日射量が少なかった。風向については基本的には日中は北西寄り、夜間は南東寄りであった。

#### 2) ALD類

図4にALD類の結果を示す。ALD濃度は夜間に低く、日中に高いことから、日中は二次生成により大気中濃度が増加していると考えられる。FA濃度は日中後半(D3、D4)にピークトップがある一方で、AA濃度は日中前半(D1、D2)にピークトップがある。前駆体の違いによりAAとFAの挙動が異なっていると仮定し、各ALDと前駆体の比較をおこなった。

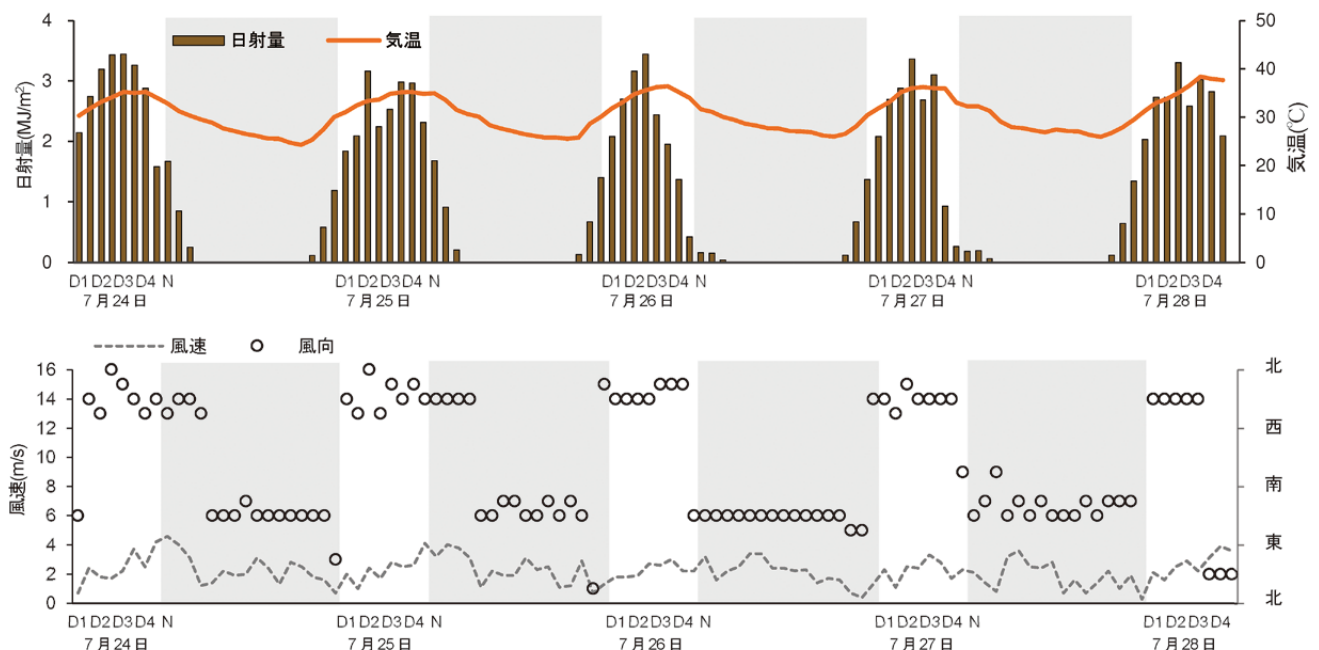


図3 試料採取時の気象条件

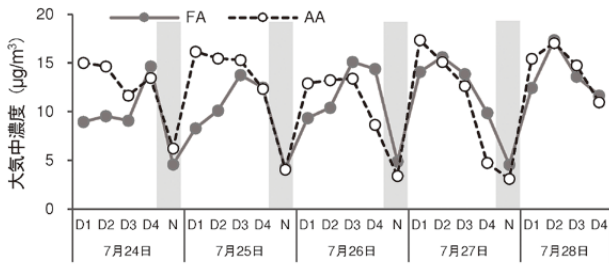


図4 ALDの経時変化

## 2) FA及び前駆体の比較

図5にFA及びその前駆体を比較した結果を示す。全体的な特徴として、FA濃度はIsoprene濃度に追従するような挙動を示した。これは大気寿命の比較的短いIsopreneの発生に伴い、短時間のうちにFAが二次生成されたためだと考えられる。二次生成で消費されるIsopreneが同時に観測された要因として、大気中寿命が約20分程度である<sup>12) 13)</sup>ことから、本観測地点近傍の発生源に由来して観測されたものと考察する。実際に、観測地点はIsopreneの発生源である広葉樹林帯を有する三輪山(東約1.5 km)、鳥見山(南東約2 km)が隣接していることを確認した。27D4, 28日D3, D4は天候が曇りであったことからFAへの反応が進みにくかったためIsopreneが比較的に高濃度となったと考えられる。

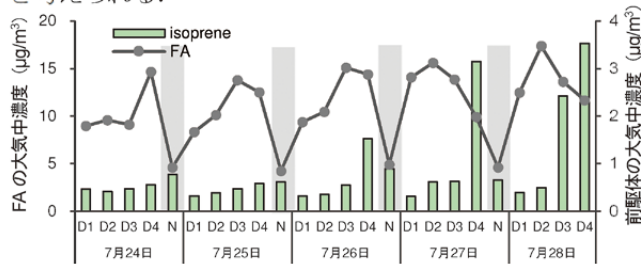


図5 FA及びIsopreneの経時変化

## 3) AA及び前駆体の比較

図6にAAと各前駆体の比較を行った結果を示す。AAの前駆体のうち約44~90%はEthanol, 3~46%は $\alpha$ -Pinene, 2~27%はPropyleneが占めていた。また、AAは日中に高濃度である一方、夜間の前駆体濃度は日中の約5倍であった。夜間に蓄積された前駆体が日中の光化学反応により消費されていると考えられる。

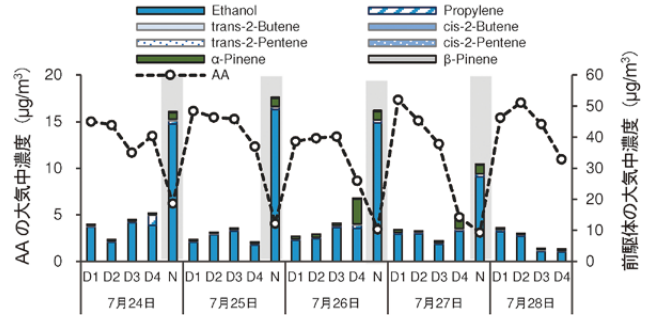


図6 AA及びその前駆体の経時変化

ただし、アルケン類及びピネン類の大気寿命は数時間程度である一方、Ethanolは60時間と長時間<sup>12) 13)</sup>である。短時間でEthanolがAAへと二次生成するという事は考えにくい。また、夜間は風向が南寄りとなるため、南部にEthanolの一次的な発生源があることで、夜間のEthanolが高濃度になる可能性も考えられる。そこで、Ethanol同様、夜間に高濃度となる傾向がある $\alpha$ -PineneとEthanolを風向きとともに比較した(図7)。Ethanolは夜間のみ高濃度となっているのに対し、 $\alpha$ -pineneは26D4, 27D4のように日中であっても南寄りの風が吹いた時に顕著に大気中濃度が上昇している。南東部には $\alpha$ -pineneの発生源である針葉樹林帯が隣接しているため、南寄りの風であった26D4, 27D4, 夜間は $\alpha$ -pineneの濃

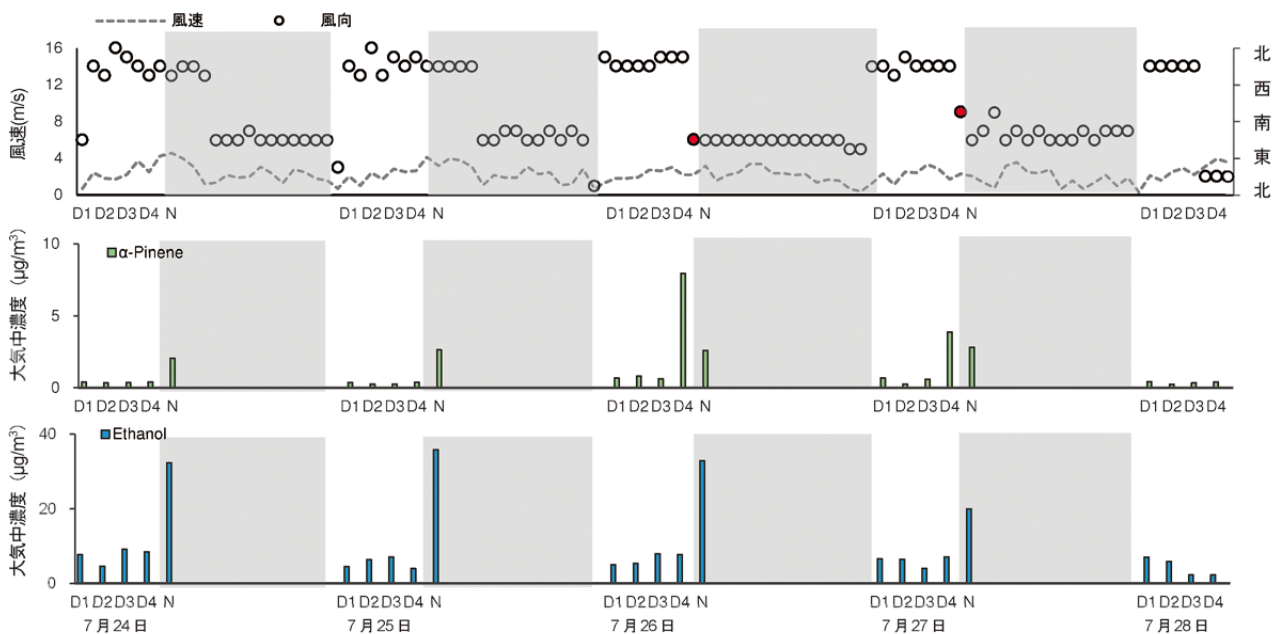


図7 風向風速,  $\alpha$ -pinene, Ethanolの経時変化

度が高くなったと考えられる。一方Ethanolは風向による濃度変動は示されなかった。このことにより、経時的な濃度変動は周辺の発生源によるものではないと考えられる。また、局所的かつ定時的な排出源により夜間に高濃度、昼間に低濃度となる可能性もある。この場合は、季節を問わず同様の傾向を示すと考えられる。そこで夏季及び冬季のEthanolの経時変化を比較した(図8)。冬季のEthanolの経時変化は、夏季のような明確な変化ではなかった。このことにより、局所的かつ定時的な排出源がある可能性は排除された。

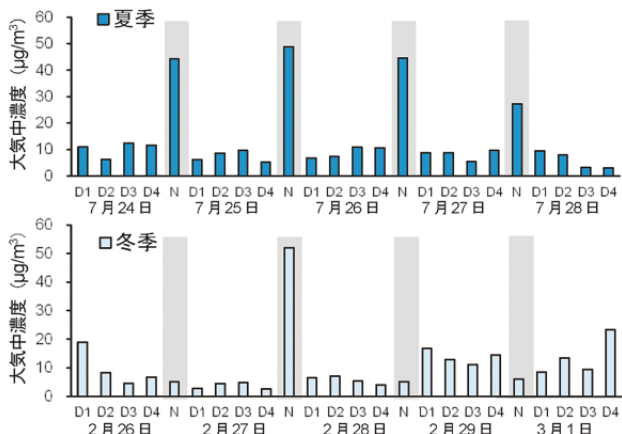
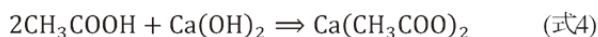
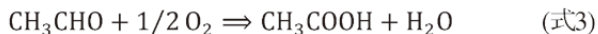


図8 夏季及び冬季の Ethanol の経時変化

文献調査の結果、チャンバー内で木の板にEthanolを気中暴露させるとAAが2時間後から発生するという結果<sup>14)</sup>や、木造建築住宅内でEthanolを気中暴露させると2時間後からAAが発生するという結果<sup>15)</sup>が報告されている。また、前述のとおり、漆喰にEthanolを塗布すると10分後からAAが二次生成し、さらにAAは漆喰中の水酸化カルシウムと反応することで、酢酸及び酢酸カルシウムを経由し、Acetoneとなることが知られている。その反応式は以下のように考えられている<sup>7)</sup>。



以上をふまえると、外壁の素材や塗料等の周囲環境により、比較的短時間で大気中のEthanolがAAへ変化する可能性が考えられる。今回の試料は図9のように周辺をコンクリートの壁や屋根、床に囲まれた屋上で採取した。コンクリートの成分にも水酸化カルシウムが含まれており、同様の反応が起こっている可能性が考えられる。そこで

Ethanol, AA, Acetoneの比較を行った(図10)。

Ethanolは夜間、AAは日中前半、Acetoneは日中後半にピークトップがあることがわかった。外壁や屋根、床のコンクリートや塗装に大気中のEthanolが暴露することでAAへと変化している可能性が考えられる。また、日光の照射、温度上昇により反応が促進され、夜間に溜まったEthanolがAAへ、さらにAcetoneへと順番に変化するため、相対的にAAは日中前半に濃度が高く、Acetoneは日中後半に濃度が高くなった可能性がある。

ただし、室内ではなく室外にてそのような反応が起こるかについては、さらなる検討が必要である。



図9 サンプルング箇所

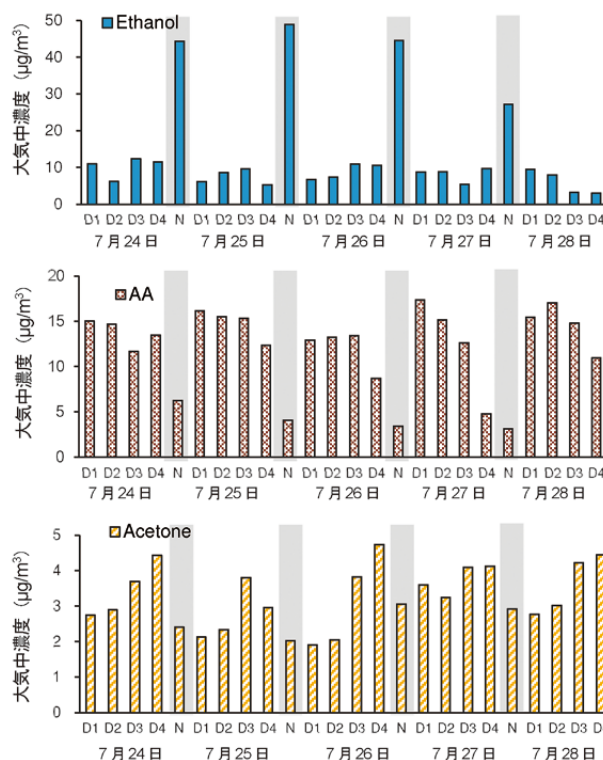


図10 Ethanol, AA, Acetone の経時変化

## まとめ

Ethanol及びAcetone分析の検討の結果、定量可能であった。また、ALD及びその前駆体について、2023年夏に時間分解測定をおこなった結果を解析した。日中のIsoprene濃度が高くなるに従い、FA濃度が高くなっていたことから、IsopreneからFAが二次生成されていることが示唆された。AAの前駆体のうち80%はEthanolが占めており、夜間の前駆体濃度は日中の約5倍高かった。夜間に溜まったEthanolからAAが二次生成され、さらにAcetoneが生成した可能性が示唆された。

## 謝辞

国立環境研究所と地方環境研究所のII型共同研究により実施した。

## 参考文献

- 1) 独立行政法人 産業技術総合研究所・化学物質リスク管理研究センター共編：詳細リスク評価書シリーズ17 ホルムアルデヒド, 丸善 (2009)
- 2) 独立行政法人 産業技術総合研究所・化学物質リスク管理研究センター共編：詳細リスク評価書シリーズ11 アセトアルデヒド, 丸善 (2007)
- 3) 久保友佳子, 村上友規, 上林政貴他：奈良県景観・環境総合センター年報, 11, 42-46 (2023)
- 4) D.J. Luecken, W.T. Hutzell, M.L. Strum, et al : *Atmospheric Environment*, 47, 477-490 (2012)
- 5) Ha Thi-Hoang Nguyena, Norimichi Takenaka, Hiroshi Bandow, et al : *Atmospheric Environment*, 35, 3075-3083 (2001)
- 6) 櫛島智恵子, 星純也, 高橋和清：東京都環境科学研究所年報, 28-29 (2022)
- 7) 関根嘉香, 北原滝男 : *Japanese Journal of Clinical Ecology*, 22, 120-126 (2013)
- 8) Nobuo Ochiai, Akira Tsuji, Naomi Nakamura, et al : *Journal of Environmental Monitoring*, 4, 879-889 (2002)
- 9) 関裕樹, 佐々木丈瑠, 西村和彦他：川崎市公害研究所年報, 38, 23-28 (2011)
- 10) 星純也, 樋口雅人：東京都環境科学研究所年報, 43-49, (2006)
- 11) 環境省 有害大気汚染物質等測定方法マニュアル (平成9年2月 令和6年4月最終改訂)
- 12) 福崎有希子, 石倉淳士, 星純也, 他：大気環境学会誌, 53, 13-24 (2018)
- 13) Daniel Grosjean : *J. Braz. Chem. Soc.*, 8, 433-442 (1997)
- 14) Shin-ichiro Tohmura, Atsuko Ishikawa, Kohta Miyamoto, et al : *Journal of Wood Science*, 58, 57-63 (2011)
- 15) 平澤匠, 鍵直樹, 海塩涉他：空気調和・衛生工学会

## 県内大気中の地点別VOCの状況について

久保友佳子・村上友規・杉本恭利

Characteristics of Atmospheric VOCs at Different Locations in Nara Prefecture

KUBO Yukako・MURAKAMI Yuki and SUGIMOTO Kiyotoshi

### 緒言

揮発性大気汚染物質(Volatile Organic Compounds, VOC)とは揮発性を有し、大気中で気体状となる有機化合物の総称である。一部の成分はそれ自体が「継続的に摂取される場合には人の健康を損なうおそれがある成分」として大気汚染防止法にて「有害大気汚染物質」として定められ、環境基準が設けられている。また、光化学スモッグの原因となるオキシダント(Ox)の生成に関与するとされており、大気中のVOCの実態を把握することが求められている。

こうした事情を踏まえ、奈良県では大気汚染防止法に基づき、平成9年10月よりVOC9成分の測定を開始し、現在では14成分について月に1回のモニタリング調査を行っている。さらに、高林ら<sup>2)</sup>は新たに計92成分を対象としたVOC多成分分析を行い、各成分のOx生成への寄与について明らかにした。ただし、この多成分分析は県内では桜井局のみを対象としており、県内複数地点についての実態を調査した事例はない。

そこで一般環境地点である天理局、道路沿道の自排櫃原局(櫃原局)、固定発生源周辺の大和郡山市昭和浄水場(郡山浄水場)の3地点のVOCの長期解析をすることで、県内の地点別のVOCの状況について把握することを目的とした。

### 方法

#### 1. 対象地点

対象地点は奈良盆地内にある3地点(天理局、櫃原局、郡山浄水場)とした。天理局は周辺を田畑に囲まれ、住宅地や商業地域からはやや離れた立地であることから、都市郊外部の状況を反映した地点とみなした。自排局である櫃原局は県内の主要な幹線道路である国



図1 測定地点

表1.対象成分

種別	VOC	MIR	種別	VOC	MIR	種別	VOC	MIR	種別	VOC	MIR
アルカン類	Isobutane	1.23	アルケン類	1,3-Butadiene	12.61	芳香族類	n-Propylbenzene	2.03	その他	1,2-Dichloropropane	0.29
	n-Butane	1.15		Propylene	11.66		3-Ethyltoluene	7.39		c-1,3-Dichloropropene	3.7
	Isopentane	1.45		1-Butene	9.73		2-Ethyltoluene	5.59		t-1,3-Dichloropropene	5.03
	n-Pentane	1.31		t-2-Butene	15.16		1,2,3-Trimethylbenzene	11.97		1,1,2-Trichloroethane	0
	2,2-Dimethylbutane	1.17		c-2-Butene	14.24	m-Diethylbenzene	7.1	Tetrachloroethane		0.03	
	2-Methylpentane	1.5		1-Pentene	7.21	p-Diethylbenzene	4.43	1,2-Dibromoethane		0.1	
	3-Methylpentane	1.8	trans-2-Pentene	10.56	その他	Freon12		Chlorobenzene		0.32	
	n-Hexane	1.24	cis-2-Pentene	10.38		Freon114		1,1,2,2-Tetrachloroethane			
	2,4-Dimethylpentane	1.55	2-Methyl-1-pentene	5.26	Chloromethane	0.04	m-Dichlorobenzene				
	Methylcyclopentane	2.19	アルデヒド類	Formaldehyde	9.46	Chloroethene	2.83	p-Dichlorobenzene		0.18	
	2-Methylhexane	1.19		Acetaldehyde	6.54	Bromomethane	0.02	Benzylchloride			
	Cyclohexane	1.25	植物起源	Isoprene	10.61	Chloroethane	0.29	o-Dichlorobenzene		0.18	
	2,3-Dimethylpentane	1.34		α-Pinene	4.51	Freon11		1,2,4-Trichlorobenzene			
	3-Methylhexane	1.61		β-Pinene	3.52	Freon113		Hexachloro-1,3-butadiene			
2,2,4-Trimethylpentane	1.26	芳香族類	Benzene	0.72	1,1-Dichloroethene	1.79	Freon134a				
n-Heptane	1.07		Toluene	4	Dichloromethane	0.04	Freon22				
Methylcyclohexane	1.7		Ethylbenzene	3.04	Acrylonitrile	2.24	Freon142b				
2,3,4-Trimethylpentane	1.03		m-&p-Xylene	7.795	1,1-Dichloroethane	0.07	Freon123				
2-Methylheptane	1.07		o-Xylene	7.64	c-1,2-Dichloroethane	1.7	Freon141 b				
3-Methylheptane	1.24		Styrene	1.73	Chloroform	0.02	Freon225ca				
n-Octane	0.9		4-Ethyltoluene	4.44	1,1,1-Trichloroethane	0					
n-Nonane	0.78		1,3,5-Trimethylbenzene	11.76	Tetrachloromethane						
n-Decane	0.68		1,2,4-Trimethylbenzene	8.87	1,2-Dichloroethane	0.21					
n-Undecane	0.61		Isopropylbenzene	2.52	Trichloroethene	0.64					

道24号線沿いに立地しており、道路交通の影響を受けやすい地点である。郡山浄水場は約70企業が立ち並ぶ昭和工業団地内にあることから、固定発生源の影響を強く受ける地点である。

## 2. 解析対象期間

解析対象期間は2020～24年度とした。ただし、榎原局については2023年12月に局を閉鎖したため、2020～23年12月までを対象期間とした。

## 3. 解析対象成分

解析対象成分を表1に示す。アルカン26種、アルケン10種、アルデヒド2種、植物起源3種、芳香族16種、その他33種とした。ただし、郡山浄水場のアルデヒド類については2020～23年度は測定をおこなっていないため、2024年度のデータのみ解析する。なお、全地点において平均大気中濃度が0.5 µg/m³未満の成分は解析対象から除外した。

## 4. 解析方法

環境省の「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」<sup>3)</sup>に従い測定されたSCANデータの解析を行った。2020～22年度については全成分の検量線がないため、2024年8月に作成した検量線を使用することで長期的な傾向を概観した。ゆえに、データについてはある程度の不確かさを含むことに留意する必要がある。

## 5. オゾン生成能評価

VOC各成分のオキシダント生成への寄与について評価するため、オゾン生成ポテンシャル(Ozone Formation Potential : OFP)を各VOCの大気中濃度及びVOCの光化学反応性の指標である成分毎の最大オゾン生成効率(Maximum Incremental Reactivity : MIR)<sup>4)</sup>を用い、下記の式にて算出した。

$$OFP = C \times MIR \quad (\text{式})$$

$$\left[ \begin{array}{l} \text{OFP : 大気中各成分のオゾン生成ポテンシャル}(\mu\text{g-O}_3/\text{m}^3) \\ \text{C : 各成分の大気中濃度}(\mu\text{g}/\text{m}^3) \\ \text{MIR : 各成分の最大オゾン生成効率}(\mu\text{g-O}_3/\mu\text{g-VOC}) \end{array} \right]$$

### 結果と考察

#### 1. 各地点の大気中濃度

##### 1) アルカン類、アルケン類

アルカン類、アルケン類の平均大気中濃度を図2に示す。

Isopentane, n-Butane, Isobutaneを除き、榎原局及び郡山浄水場が天理局よりも濃度が高い。これらの成分はガソリン等石油燃料に含まれている成分<sup>5)</sup>であり、榎原局は自動車の影響が考えられる。また、郡山浄水場では自動車に加え、周辺の固定発生源からの影響を受けた可能性がある。

Isopentane, n-Butane, Isobutaneは天理局の濃度が比較的高く、郡山浄水場と同程度である。これらの成分は蒸気圧が比較的高い成分であり、ガソリン等の給油ロス時に大気中に放出される可能性のある成分である<sup>6)</sup>。天理局の北300mにはガソリンスタンドがあり、給油ロスの影響を受けている可能性が考えられる。

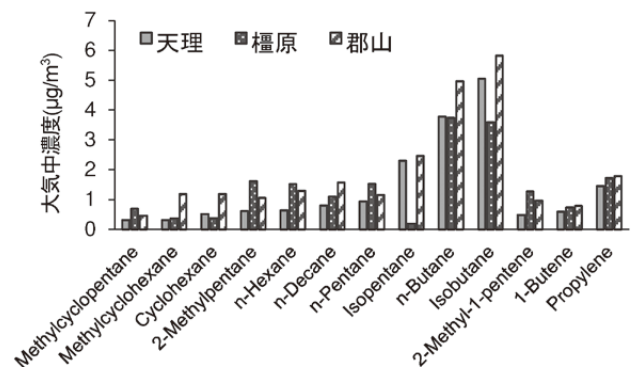


図2 アルカン類及びアルケン類の平均大気中濃度

##### 2) アルデヒド類

アルデヒド類の平均大気中濃度を図3に示す。天理局と比較して、榎原局が1.3～1.7倍程度、郡山浄水場は1.4～2.4倍程度高い。アルデヒド類は自動車の排ガスから一次的に排出されるため<sup>7)</sup>、自動車からの影響を反映したものと考えられる。また、ガソリン車よりもディーゼル車はアルデヒド類の排出寄与が高いとされている。ディーゼル車の排ガス中には酸素が残存しており、アルデヒド類が生成しやすい環境となっていることが原因と考えられている<sup>8)</sup>。各地点の周辺道路の24時間交通量(上下計)を表2に示す<sup>9)</sup>。郡山浄水場周辺道路は大型車の交通量が他局周辺道路と比較して3倍程度多い。大型車の大半はディーゼルエンジンを搭載していることから、郡山浄水場でアルデ

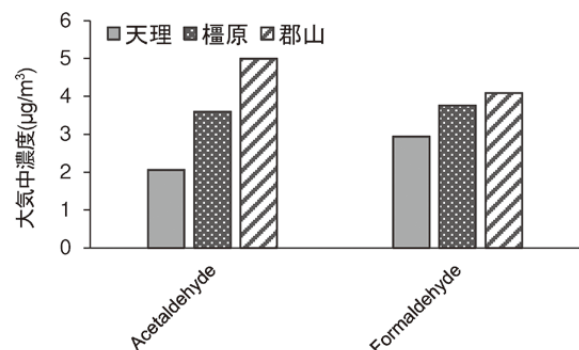


図3 アルデヒド類の平均大気中濃度

ヒド類の大気中濃度が高いのは大型車の影響と考えられる。

表2 各局周辺道路の24時間交通量(上下計)

	天理局	橿原局	郡山浄水場
小型車(台)	11,981	15,887	12,799
大型車(台)	774	762	2,475
合計(台)	12,755	16,649	15,274

### 3) 植物起源VOC

植物起源VOCの平均大気中濃度を図4に示す。Isopreneについては天理局が若干高い。Isopreneはカン等広葉樹、竹、草本から放出される成分である。天理局の西2kmには竹林が広がっていることを反映していると考えられる。

$\alpha$ -pineneは天理局、橿原局で比較的高濃度であった。 $\alpha$ -pineneはスギ等針葉樹から放出される成分である。天理局東3 kmには広大なスギ林が広がっている。また、橿原局南西2 kmには山裾にヒノキの人工林がある畝傍山があり、南東3 kmにはスギ・ヒノキ・サワラ群が存在する天香具山がある<sup>10)</sup>。これら局近隣の針葉樹林の影響を受けていると考えられる。

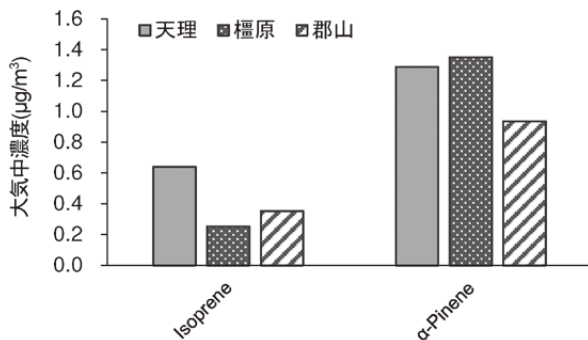


図4 植物起源VOCの平均大気中濃度

### 4) 芳香族類

芳香族類の平均大気中濃度を図5に示す。Benzeneの大気中濃度は橿原局が最も高くなった。Benzeneの主な発生源は自動車等移動体<sup>11)</sup>であり、道路沿道に位置する橿原局は自動車の影響を受けやすいことを反映していると考えられる。

その他芳香族については郡山浄水場が1.5~4倍程度高い。ここで、Benzene以外の各成分の2020年の各市のPRTR届出排出量の合計値を表3に示す<sup>12)</sup>。各成分とも大和郡山浄水場市の届出排出量は他2市よりも突出して多い。各物質の大和郡山市の排出量の内訳を表4に示す。排出元は工業系が大半を占めており、郡山浄水場は固定発生源から大気への排出の影響を受けているため、芳香族の濃度が

他2局と比較して高くなったと考えられる。特にTolueneの大気中濃度は他の芳香族と比較して6~30倍程度高い。PRTR排出量を確認すると、他の芳香族より3~9倍程度多くなっており、その排出元はゴム製品製造業、電気機械製造業となっている。昭和浄水場の近辺にはこれらの固定発生源が存在していることから、その影響を受けていると考えられる。

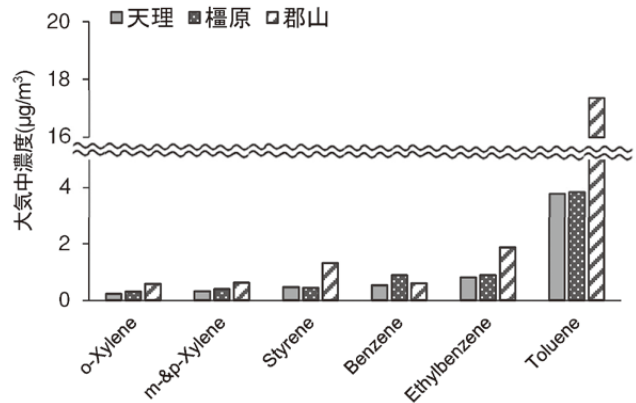


図5 芳香族類の平均大気中濃度

表3 2020年度PRTR届出排出量合計値(kg)

	天理市	橿原市	大和郡山市
Xylene	3,027	2,313	23,716
Styrene	—	—	7,100
Ethylbenzene	875	2,209	11,611
Toluene	20,132	4,909	66,798

表4 大和郡山市の2020年度PRTR届出排出量内訳(kg)

	Xylene	Styrene	Ethylbenzene	Toluene
化学工業	3,000	—	2,500	—
金属製品製造業	18,000	—	7,500	—
ゴム製品製造業	670	—	—	31,640
石油製品・石炭製品製造業	45	—	—	—
電気機械器具製造業	—	—	—	31,000
燃料小売業	97	—	11	4,158
プラスチック製品製造業	—	7,100	—	—
輸送用機械器具製造業	1,900	—	1,600	—
窯業・土石製品製造業	4	—	—	—

### 5) その他

その他VOCの平均大気中濃度を図6に示す。Freon11, Freon12, m-Dichlorobenzene, Tetrachloromethane, 1,2,4-Trichlorobenzene, 1,2,4-Trichlorobenzene, Chloromethaneは

全地点で同程度であった。これら7成分は広域的に存在していると考えられる。特にFreon11, Freon12はクロロフルオロカーボン(CFC)と呼ばれる成分であり、モントリオール議定書に基づく規制により1996年までに先進国での生産が全廃されており、新たな排出はないと考えられる。また、大気寿命は数十年～百年と言われており、ほぼ分解されないことから、常に一定量、全域的に存在していると考えられる。

Chloroformは郡山浄水場で4.1～4.7倍程度が高くなった。これはサンプリング地点が浄水場であることに由来すると考えられる。Chloroformは水を塩素処理することで発生するため<sup>13)</sup>、他2局と比較して濃度が高くなったと考えられる。

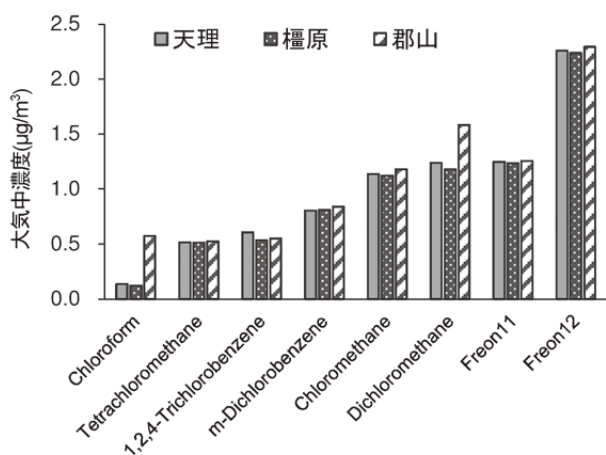


図6 その他 VOC の平均大気中濃度

## 2. オゾン生成能評価

各地点のオゾン生成能上位10成分を図7に示す。全地点で共通している成分はn-Butane, Isobutane, 1-Butene, Propylene, Acetaldehyde, Formaldehyde, Tolueneであった。また、植物起源VOCに着目すると、天理局はIsoprene,  $\alpha$ -Pineneが上位に入っているのに対し、樫原局は $\alpha$ -Pineneのみ、郡山浄水場は上位に入っていなかった。また、樫原局はアルデヒド類、アルケン類等自動車由来成分が上位にあり、郡山浄水場は固定発生源由来の芳香族類(Toluene, m&p-Xylene, Ethylbenzene)が上位であった。

天理局は近隣の竹林やスギ林、樫原局は近隣の針葉樹林があること及び自動車が多いこと、郡山浄水場は固定発生源周辺であること等、局周辺の環境がそれぞれ反映された大気環境であると考えられる。

### まとめ

県内複数地点のVOCの環境実態を把握するため、2020～2024年度のVOC測定結果を解析した。天理局は近隣の竹林およびスギ林から放出される植物起源VOCの濃度が比較的高く観測された。また、Isopentane, n-Butane, Isobutaneの濃度も比較的高く、これは近隣のガソリンスタンドからの影響と考えられる。樫原局は自動車由来のアルデヒド類、アルケン類、アルカン類の濃度が高かった。郡山浄水場は芳香族類及びアルデヒド類の濃度が高く、固定発生源が近隣にあること及び大型車の交通量が多いことが原因と考えられる。

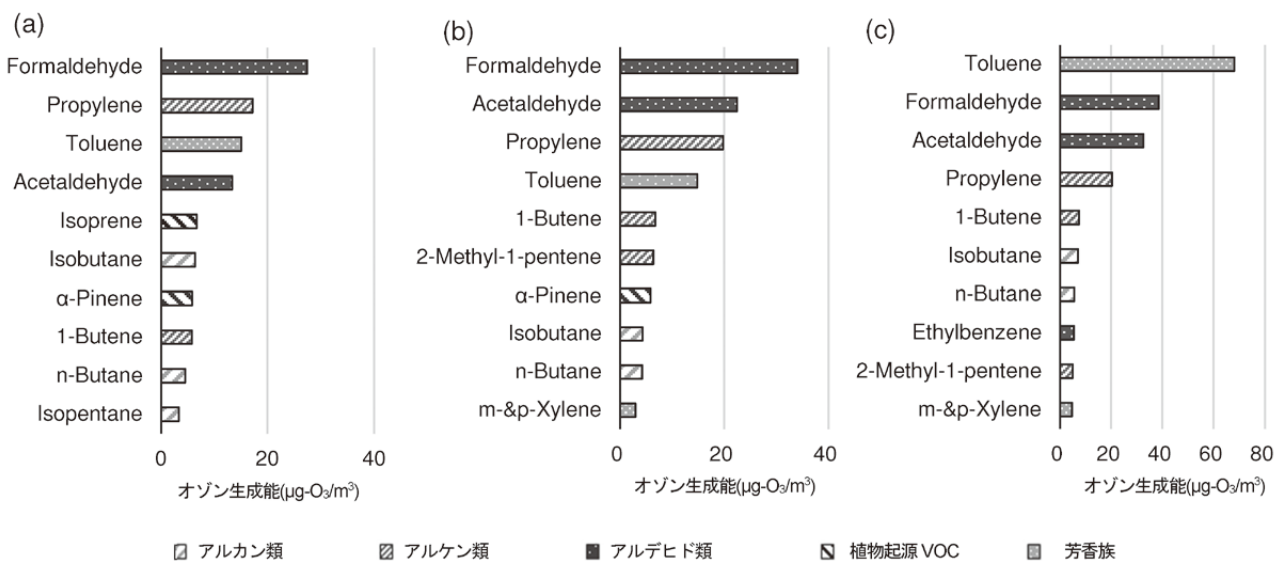


図7 (a)天理局、(b)樫原局、(c)郡山浄水場の最大オゾン生成濃度上位10成分

## 参考文献

- 1) 環境省水・大気環境局大気環境課：VOCと大気環境に関する資料，SPMとオキシダントの生成メカニズム，<https://www.env.go.jp/air/osen/voc/materials.html>
- 2) 高林愛，浦西克維，志村優介他：奈良県景観・環境総合センター年報，10，17-21(2022)
- 3) 環境省，有害大気汚染物質等測定方法マニュアル(平成9年2月 令和6年4月最終改訂)
- 4) Cater W.P.L：Updated Maximum Incremental Reactivity Scale and Hydrocarbon Bin Reactivities for Regulatory Applications, California Air Resources Board Contract, (2010)
- 5) Menglei Wang, Shunyi Li, Rencheng Zhu: *Atmospheric Environment*, 223, 1-9, (2020)
- 6) 横田久司，上野広行，石井康一郎他：大気環境学会誌，第47巻，第5号，231-239(2012)
- 7) 独立行政法人 産業技術総合研究所・化学成分リスク管理研究センター共編：詳細リスク評価書シリーズ11 アセトアルデヒド，丸善(2007)
- 8) 岡山 紳一郎：大気環境学会誌，第24巻，第3号，A43-A55(2019)
- 9) 令和3年度 全国道路・街路交通情勢調査 一般交通量調査 集計表 <https://www.mlit.go.jp/road/census/r3/>
- 10) 環境省 自然環境調査 Web-GIS <http://gis.biodic.go.jp/webgis/index.html>
- 11) 独立行政法人 産業技術総合研究所・化学成分リスク管理研究センター共編：詳細リスク評価書シリーズ18 ベンゼン，丸善(2008)
- 12) 環境省HP PRTR インフォメーション広場 <https://www.env.go.jp/chemi/prtr/risk0.html>
- 13) 独立行政法人 産業技術総合研究所・化学成分リスク管理研究センター共編：詳細リスク評価書シリーズ15 クロロホルム，丸善(2008)

## 大和川水系岡崎川の水質改善に関する検討

北岡洋平・浦西洋輔\*・辻本真弓・岡本雄二・平山可奈子・井上ゆみ子・田原俊一郎\*  
 A Consideration on the Water Quality Improvement of the Okasaki River, the Yamato River System

KITAOKA Yohei・URANISHI Yosuke・TSUJIMOTO Mayumi・OKAMOTO Yuji・HIRAYAMA Kanako・  
 INOUE Yumiko and TAHARA Syunichiro

### 緒言

河川水質を改善し、清涼な周辺環境を維持することは人の健康や生活の安全性確保だけでなく、その環境に生きるすべての生物の保全に重要である。奈良県においても、「豊かな自然と歴史の共生、美しい景観と持続可能なくらしの創生」を目標に奈良県環境総合計画（以下、計画）が定められており、健全な水循環を構築するため、県内の源流・上流域から中・下流域まで一体的に取り組むとしている。

奈良県に存在する4水系（大和川水系、紀の川水系、淀川水系、新宮川水系）の中で、大和川は人口・事業所ともに約9割を抱える大和平野を流域とする重要河川である。大和川は過去には日本一水質が悪いと知られていたが、近年は改善が進み本川のBOD（生物化学的酸素要求量）が環境基準（5 mg/L以下）を満たす水準となっている。しかしながら、水質改善が進んでいない支川も未だ複数存在している。それら支川のうち、全長及び流域面積が大きく、改善傾向が小さい岡崎川を対象に、原因調査を行い水質改善策検討への寄与を目的として令和4年度から令和6年度まで水質調査を行った。

### 方法

#### 1. 調査地点

当初設定した24地点から検討を加えて以下の19地点に絞り、調査地点とした。

- 岡崎川本川：環境基準点（昭和大橋及び岡崎川流末）とその間の6地点 [計8地点]
- 流入水路：本川流量に影響している水路9地点及び畜産事業場近傍を流れる水路2地点 [計11地点]

#### 2. 調査項目

流量と流量収支、BOD、及び汚濁負荷量（=流量×BOD）を調査した。一部の試料については全窒素、全リン、アンモニア性窒素の測定を実施した

\*奈良県水・大気環境課

### 3. 調査頻度

令和4年5月から令和7年1月（令和6年4月～5月は欠測）まで毎月1回 合計31回。

### 結果と考察

#### 1. 岡崎川流末の流量、BOD及び汚濁負荷量

令和5年度時点で環境基準を満たさない岡崎川流末の流量及びBODの測定結果を図1に示す。

流量は夏期（6～8月）が多く冬期（12～2月）は少ない、BODは夏期に低値、冬期に高値の傾向で、相反の関係が認められた。冬期にはBODが異常値とも言える高値を示す事例が複数回あり、別途考察を行った（後述）。

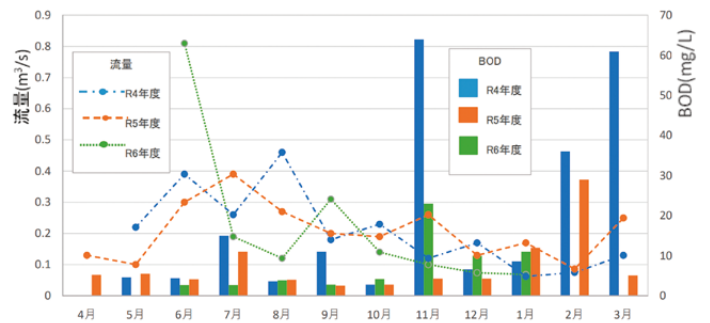


図1 岡崎川流末の流量及びBOD  
 (令和4年5月～令和7年1月)

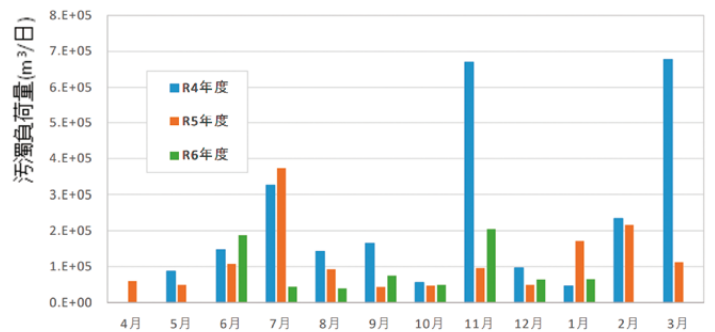


図2 岡崎川流末の汚濁負荷量  
 (令和4年5月～令和7年1月)

流量とBODの積である汚濁負荷量の推移を図2に示す。BODが極端な高値を示した、あるいは流量が多い月に数値が大きくなったが、その他に明確な傾向は見られなかった。t検定（各地点と時期に対応がない、帰無仮説：なし、対立仮説：あり）<sup>1-2)</sup> においても年度間の有意差はなかった。

## 2. 岡崎川の水質に影響がある箇所

調査対象地点の年度別BOD平均値を図3に示す。高頻度にBOD高値を示した地点は、

- ①岡崎川流末付近（岡崎川流末、地点12、地点8及び中間地点）
  - ②ため池（下池）付近（地点10、地点11）
  - ③昭和大橋
- である。



図3 調査地点における平均BOD

岡崎川流末は、これまでも概ね環境基準達成率が低い地点である。地点8、地点12を含む付近は事業場や農地が多く、一般住宅において下水道接続率が低いことが特徴である。採水時に河川沿いを目視で調べたが、明確な汚染源は特定できなかった。

ため池については、令和5年度から調査を行っており、恒常的にBOD値が高い水が水路に放出されることが推察された。

## 3. 岡崎川流末付近における冬期のBOD上昇現象

主に冬期に、岡崎川流末、中間地点より下流側の地点12及び地点8でBODが異常な高値を示す事象を複数回経験した（図4）。これらの事象の試料は、色相は茶色で透視度が低く、臭気も強いものであった。そこで、主な汚染物質と考えられる全窒素（T-N）、全リン（T-P）を測定した。さらに、令和5年4月から令和6年2月まで流末、地点12及び中間地点の3地点で底質を採取し、T-N及びアンモニア性窒素（NH<sub>4</sub>-N）の含有試験及び溶出試験を行った。

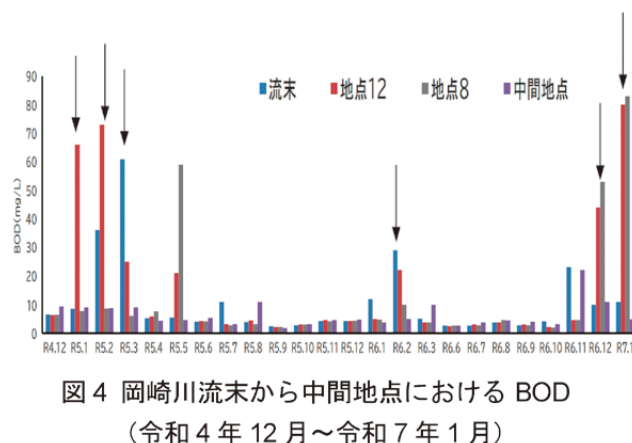


図4 岡崎川流末から中間地点におけるBOD（令和4年12月～令和7年1月）

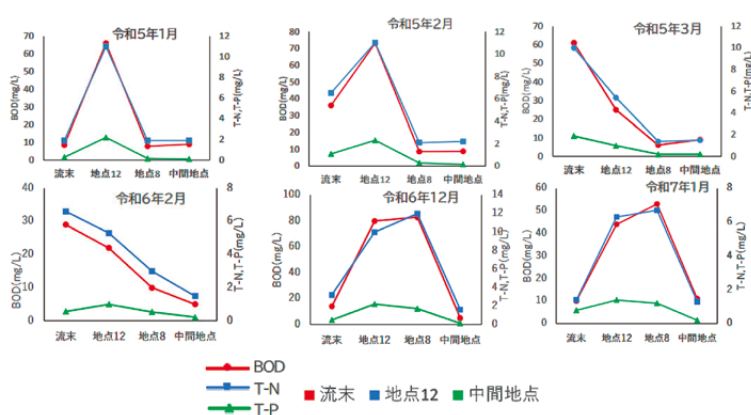


図5 岡崎川流末から中間地点におけるBOD上昇時のT-N及びT-P（水質）

水質のT-N、T-P、BODは地点間の挙動が相似であり、窒素、リンによる水質汚染であることが示唆された。農地が多い地域特性から、冬場の施肥<sup>3-4)</sup>が影響した可能性がある（図5）。底質<sup>5-6)</sup>の測定結果（図6）からは、冬期において地点12のT-N、NH<sub>4</sub>-Nの数値が

高くなる現象が確認できた。水中微生物の活動が抑制され、汚染物質が底質に滞留した可能性が考えられた。

- 5) 環境省 水・大気環境局:底質調査方法(2012)
- 6) 湖沼技術研究会底質ワーキング:底質に係わる技術資料(2009)

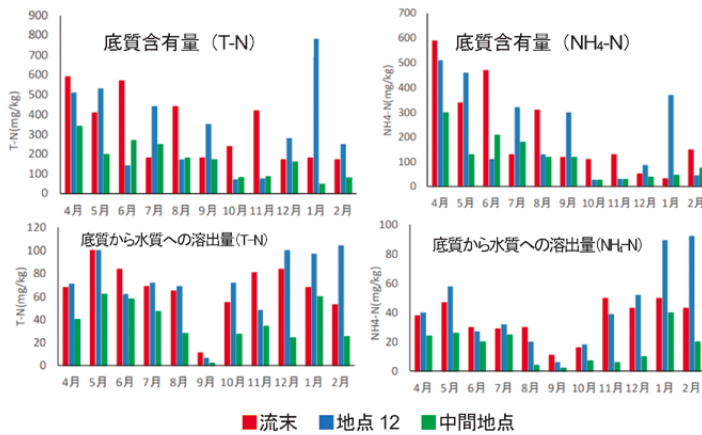


図6 流末付近のBOD上昇時のT-N及びNH<sub>4</sub>-N (底質)

#### 4. 流量収支の不整合について

水路の上下流で流量収支に整合性が見られない箇所が存在した。一例として令和6年6月から8月にかけて地点4に対し地点5の流量は30~60%程度まで減少していた。そこで、関係機関に問い合わせた結果、紀の川水系の吉野川分水による通水が考えられることが分かった。分水工は地点4と地点5の間に存在し、東西南3方向に通水がされている。また、農地への導水の影響も考えられた。

#### 結 言

流量とBODには季節変動が見られたが相反の関係にあり、汚濁負荷量には年度間の有意差はなかった。汚染度の高い地点(流末、ため池)を特定した。行政担当課と情報共有し今後の対応を検討する必要がある。岡崎川の流末付近において、BODが高値を示す現象を観測し、その要因について詳細な検討を行った。その結果、底質中に高濃度の汚濁物が存在し、それらの溶出がBODの上昇に寄与している可能性が示唆された。また、冬期における本現象の顕著化は、河川流量の減少に起因すると考えられた。

#### 参考文献

- 1) 化学と生物,51,483-495(2013)
- 2) 吉田寛輝:統計を身につける5つのステップ(2024)
- 3) 糟谷 真宏, 坂西 研二, 板橋 直, 他: 日本土壤肥科学雑誌. 第81巻第5号, 481-488(2010)
- 4) 大村 邦男, 黒川 春一: 北海道立農試集報. 59, 1-7(1989)