

Ⅱ 炭化水素類組成調査結果

光化学オキシダント (Ox) *の原因物質の一つである炭化水素は、成分ごとに光化学反応性が異なっている。したがって光化学反応の状況を把握し、詳細な解析を行うためには、炭化水素の成分ごとの評価が必要である。そこで、大気中の炭化水素組成を明らかにし、Ox生成に寄与する成分の動態を把握することを目的とし、平成17年度から組成調査を実施している。

*光化学オキシダント (Ox)

工場や自動車から大気中に排出される窒素酸化物 (NOx) や炭化水素などが、太陽光線 (紫外線) によって複雑な光化学反応を起こして作られるオゾンなどの酸化性物質の総称。光化学オキシダントの環境基準は全国的に非達成の状況にあり、埼玉県では光化学スモッグ注意報がしばしば発令されている。

1 調査期間

調査期間を表Ⅱ-1に示す。

表Ⅱ-1 調査期間

回	調査日	採取時間及び回数
1	平成30年 5月17日 (木)	各調査日の6時～18時 (昼)、 及び18時～翌日6時まで (夜) 12時間採取 (昼夜別) × 2回
2	6月13日 (水)	
3	7月10日 (火)	
4	8月 9日 (木)	
5	9月 5日 (水)	

2 調査地点

調査地点を表Ⅱ-2に示す。

表Ⅱ-2 調査地点

地域分類	地点名	試料採取場所	所在地
一般環境	戸田	戸田翔陽高校	戸田市新曾1093
	鴻巣	鴻巣市役所	鴻巣市中央1-1
	幸手	旧幸手市保健センター	幸手市幸手2262
	寄居	寄居小学校	寄居町寄居206

3 調査対象物質

調査は大気中に存在する炭化水素類のうち、次の分類 (表Ⅱ-3) の全100物質 (97項目) を対象に実施した。すべての物質名は調査結果を記した別表に示す。

表Ⅱ－3 調査対象物質

分類	物質名	物質数
(1) 脂肪族飽和炭化水素 (パラフィン類)	エタン、プロパン等	27物質
(2) 脂肪族不飽和炭化水素 (オレフィン類)	エチレン、プロピレン等 (アセチレン、1,3-ブタジエン、 2-メチル-1,3-ブタジエンを含む)	10物質
(3) 芳香族炭化水素	ベンゼン、トルエン等 (m-及びp-キシレン、m-及びp-エチルトルエンは合量)	17物質 (15項目)
(4) ハロゲン化物	ジクロロメタン、トリクロロエチレン等	22物質
(5) フロン類	CFC12、HCFC22等	11物質
(6) アルデヒド類	ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等 (n-ブチルアルデヒド及びイソブチルアルデヒドは合 量)	9物質 (8項目)
(7) ケトン類	アセトン、メチルエチルケトン等	3物質
(8) その他	アクリロニトリル	1物質

4 試料採取方法及び分析方法

試料採取は容器採取法と固相捕集法の2種類で行った。試料は昼夜別とし、上述のとおり午前6時から翌日6時までを12時間ずつ2回に分け、タイマーを使用して採取した。

試料の分析は、ガスクロマトグラフ質量分析法 (GC/MS法)、ガスクロマトグラフ水素炎イオン化検出器法 (GC-FID法)、高速液体クロマトグラフダイオードアレイ検出器法 (HPLC-DAD法) 及び液体クロマトグラフタンデム質量分析法 (LC/MS/MS法) で行った。

(1) 容器採取法 (表Ⅱ－3の(1)～(5)及び(8)の物質を対象)

試料の採取は、環境省の「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」に準じて行った。6Lのキャニスタをあらかじめ真空中に調製し、試料大気を一定流量で採取した。採取に当たっては、常時開 (通電時閉) の電磁弁とタイマーを組み合わせ、採取時刻を設定した。採取後は清浄空気 (VOCフリー規格) でキャニスタの内圧を約160kPaに加圧し、試料ガスとした。

試料の分析は、低沸点化合物であるエタン、プロパン、エチレン、アセチレン及びプロピレンの5物質について、試料ガス800mLを液体酸素による冷却で濃縮し、GC-FID法で行った。その他の物質については、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」に従って、試料ガス400mLをGC/MS法で分析した。

(2) 固相捕集法 (表Ⅱ－3の(6)及び(7)の物質を対象)

試料の採取及び分析は、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」に従って行った。市販の2,4-ジニトロフェニルヒドラジン含浸カートリッジの前段にオゾンスクラバを取り付け、加温しながら試料大気を吸引し、アルデヒド類・ケトン類を反応捕集した。捕集に当たっては、ポンプ付属のタイマー機能を利用し、別途、加温装置とタイマーを組み合わせ、採取時間帯のみ加温するようにした。捕集後は、アセトニトリルで溶出し、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドのヒドラゾン誘導体をHPLC-DAD法で、その他のアルデヒド類・ケトン類のヒドラゾン誘導体をLC/MS/MS法で分析した。

5 調査結果

(1) 調査日の状況

調査日について、気象状況を表Ⅱ-4に、Oxの状況を表Ⅱ-5に、非メタン炭化水素（NMHC）の状況を表Ⅱ-6に示す。

平成30年度においては、光化学スモッグ注意報が年間10日発令されているが、これは最近10年間の平均発令日数(13.1日)を下回った。調査日における注意報の発令はなく、調査日の中で、最もOx濃度（12時間平均）が上昇したのは5月17日の104 ppb（寄居）であった。

表Ⅱ-4 調査日の気象状況（熊谷）

調査日	天気		降水量(mm)		最高 気温 (°C)	日照 時間 (hr)	平均 風速 (m/s)
	昼(6:00-18:00)	夜(18:00-6:00)	昼	夜			
5月17日	薄曇一時晴	晴時々曇	--	--	31.5	5.7	1.6
6月13日	晴	晴	--	--	29.4	12.9	3.0
7月10日	晴一時曇	曇一時雨後晴	0.0	0.5	35.0	8.0	2.3
8月9日	曇後晴	晴	--	--	35.0	0.8	2.0
9月5日	曇後晴	晴	--	--	33.7	8.1	1.8

熊谷地方气象台（1時間ごとの値より算出）

気象庁：<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>

表Ⅱ-5 調査日におけるOxの状況（単位：ppb）

調査日	調査地点における1時間値の最高濃度								備考
	戸田		鴻巣		幸手		寄居		
	昼	夜	昼	夜	昼	夜	昼	夜	
5月17日	82	64	97	71	87	59	104	56	左記日程において、県内での 注意報発令はなし。
6月13日	69	58	70	47	65	51	56	47	
7月10日	45	34	62	39	68	39	77	42	
8月9日	64	41	57	38	54	50	35	12	
9月5日	55	50	63	43	58	46	75	24	

表Ⅱ－6 調査日におけるNMHCの状況（単位：ppbC）

調査日	調査地点における12時間の平均濃度								備考
	戸田		鴻巣		幸手		寄居		
	昼	夜	昼	夜	昼	夜	昼	夜	
5月17日	97	323	178	369	143	203	-	-	寄居局のNMHC計は29年度末で廃止したため、未測定。
6月13日	91	68	106	42	69	101	-	-	
7月10日	98	106	88	102	83	100	-	-	
8月9日	103	90	120	168	38	44	-	-	
9月5日	93	111	85	228	70	129	-	-	

(2) 炭化水素濃度

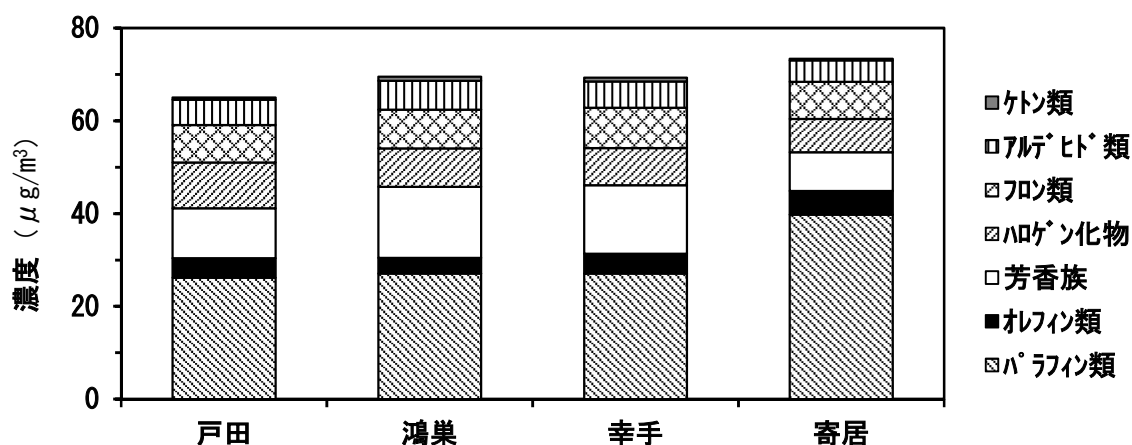
以下、調査対象とした炭化水素の合計を調査総炭化水素、パラフィン類や芳香族などを成分分類と称する。

地点別の日平均濃度を成分分類別に図Ⅱ－1に示す。

平成30年度の調査総炭化水素の調査総炭化水素濃度の全期間の地点別平均値は戸田 $65 \mu\text{g}/\text{m}^3 <$ 幸手 $69 \mu\text{g}/\text{m}^3 \leq$ 鴻巣 $70 \mu\text{g}/\text{m}^3 <$ 寄居 $73 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった（欠測のため、寄居・8月夜のアルデヒド類・ケトン類のデータを含まない）。ただし、寄居では、6月昼に著しく高濃度のイソブタン（ $175 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）が観測されている。これは、当該調査日を除いた測定濃度の50～100倍に相当するため、全期間における調査総炭化水素濃度の地点別平均値を大きく押し上げたと考えられる。

成分分類ではパラフィン類及び芳香族の濃度が高く、観測期間における地点別の日平均濃度ではこの2つの成分分類を合わせると調査総炭化水素の57～66%を占めていた。

全期間の地点別平均値で個別の成分をみると、寄居を除く3地点ではトルエンが最も高濃度であった。また、寄居においても、前述のような高濃度のイソブタンの影響を除けば、他の地点と同様、トルエンが高濃度であった。



図Ⅱ－1 高濃度期における地点ごとの日平均濃度の全期間平均値*

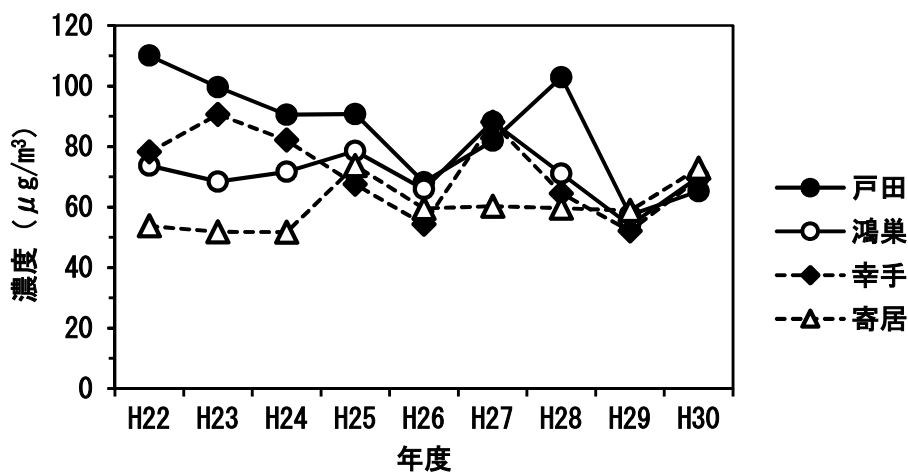
* 欠測のため、寄居・8月夜のアルデヒド類・ケトン類のデータを含まない。

(3) 炭化水素濃度の経年推移

本事業では平成28年度まで毎月1回の調査（年間12回）を実施してきたが、平成29年度から高濃度期（5～9月）における各月1回の調査に変更となったため、平均値を用いて単純に過去の結果と比較することができない。そこで、平成22年度以降の高濃度期の結果と比較したものを図Ⅱ-2、Ⅱ-3に示す。図Ⅱ-3は全4地点の高濃度期における各成分分類の平均濃度で比較したものである。

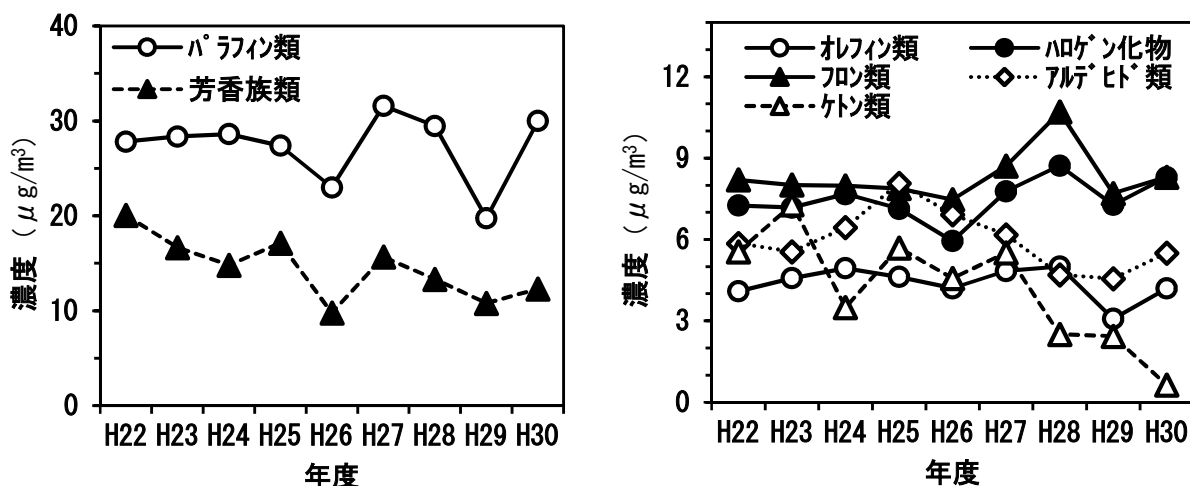
高濃度期における調査総炭化水素の平均濃度は、平成22～24年度までは各地点で濃度差（戸田>幸手>鴻巣>寄居）がみられたが、平成25年度以降は濃度差が減少し、平成29年度以降は濃度差がほぼみられなくなっている。また、平成22年度以降、全地点で濃度は横ばいないしは減少傾向で推移してきたが、平成30年度は全地点で濃度が増加している。

成分分類別では、ケトン類が減少、芳香族とアルデヒド類で微減、ハロゲン化物で微増、それ以外はほぼ横ばいで推移している。



図Ⅱ-2 高濃度期における調査総炭化水素濃度平均値の地点別推移*

* 欠測のため、H30は寄居・8月夜のアルデヒド類・ケトン類のデータを含まない。



図Ⅱ-3 高濃度期における成分分類濃度の全地点平均値の推移*

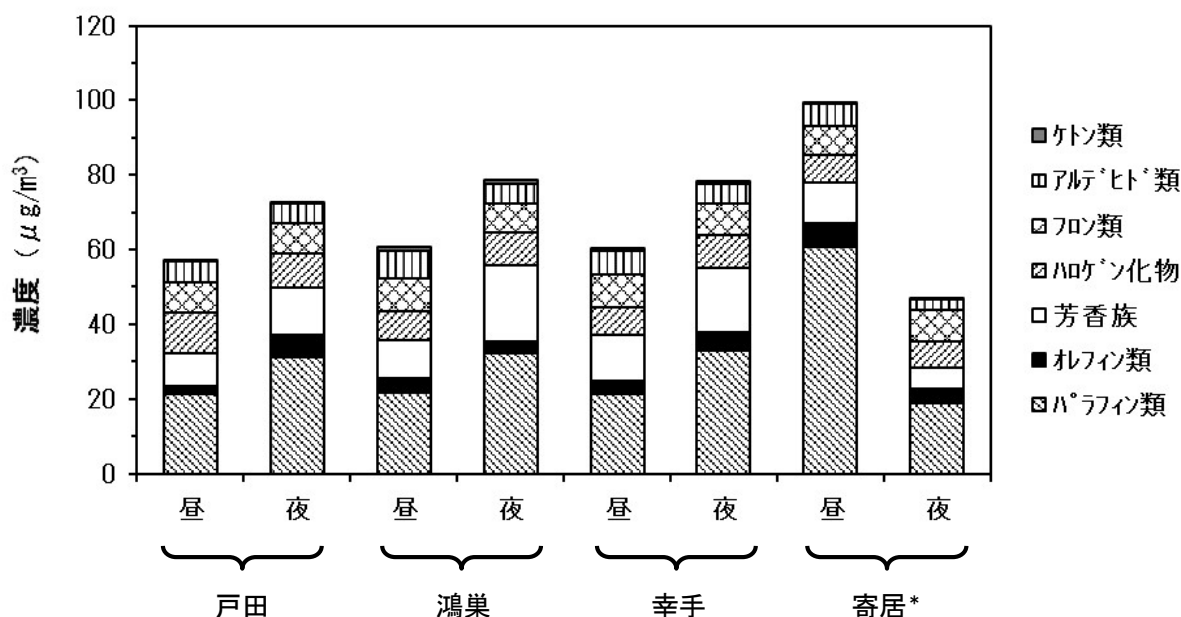
* 欠測のため、H30は寄居・8月夜のアルデヒド類・ケトン類のデータを含まない。

(4) 炭化水素濃度の昼夜別比較

地点別の昼夜別平均値を図Ⅱ-4に示す。

調査総炭化水素濃度の全地点・全期間の昼夜別平均値は昼 $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夜 $69 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。地点別の昼夜別平均値は、寄居で昼の方が高濃度となった以外は、いずれも夜の方が高濃度であった。

成分分類別では、全地点においてパラフィン類が最も高濃度であり、次いで芳香族の濃度が高いケースがほとんどであった。また、光化学反応による生成経路を持つアルデヒド類は、全地点において昼の方が高濃度であった。



図Ⅱ-4 地点ごと*の昼夜別炭化水素濃度の平均値

* 欠測のため、寄居・8月夜夜のアルデヒド類・ケトン類のデータを含まない。

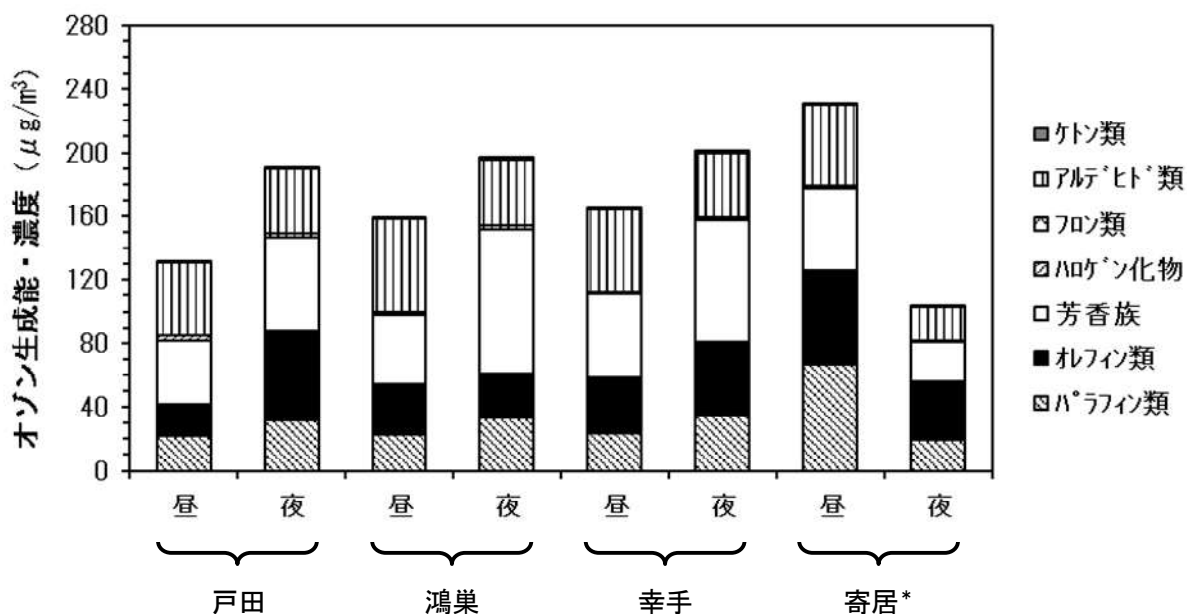
(5) 炭化水素のオゾン生成に対する寄与

O_x の大半はオゾンであるため、 O_x 生成はオゾン生成への寄与（オゾン生成能）として評価することが一般的である。また、個々の成分の O_x 生成に対する寄与は光化学反応性によって異なる。そこで、各炭化水素成分の濃度に、成分ごとの単位量当たりのオゾン生成量を表す最大増加反応性(MIR)を乗じてオゾン生成能を算出した。地点別のオゾン生成能の昼夜別平均値を図Ⅱ-5に示す。なお、MIRの改訂に伴い、オゾン生成能の算出には、平成23(2011)年度から改訂後の値を用いており、平成22年度までのデータ算出に用いた改訂前の値(2003年)と合わせて表Ⅱ-7に示した。

パラフィン類、ハロゲン化物、フロン類及びケトン類のオゾン生成能に占める比率は、濃度に占める比率に比べて低かった。比較的濃度が高いパラフィン類は、オゾン生成能に対してもある程度の比率を占めているが、濃度の低いケトン類や、MIRの小さい(=オゾン生成にあまり寄与しない)ハロゲン化物やフロン類が占める比率は極めて小さかった。一方で、MIRの大きい芳香族、オレフィン類及びアルデヒド類がオゾン生成能に占める比率は71~85%であり、大部分を占めていた。

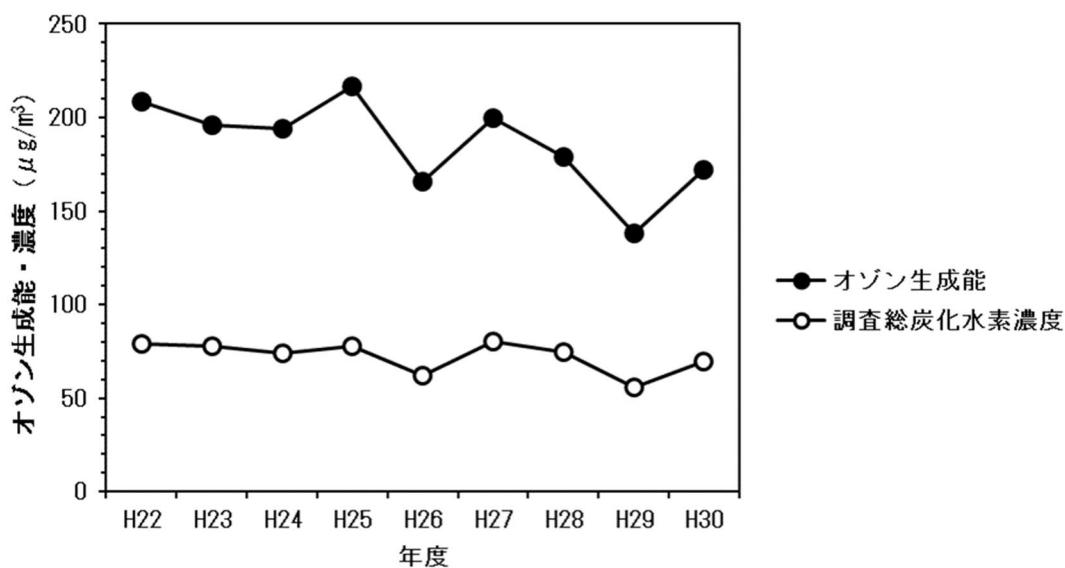
全地点の高濃度期における調査総炭化水素の平均濃度とオゾン生成能を図Ⅱ-6に示す。平均濃度は

昨年度よりも高いが、長期的にはほぼ横ばいで推移している（地点別の経年変化は（3）を参照）。オゾン生成能についても同様の傾向がみられるが、年度による変動が大きいこともあり、長期的には微減傾向で推移していると推察される。



図Ⅱ－5 地点ごとの昼夜別オゾン生成能・濃度の平均値

* 欠測のため、寄居・8月夜のアルデヒド類・ケトン類のデータを含まない。



図Ⅱ－6 調査総炭化水素濃度及びオゾン生成能・濃度の推移（高濃度期における4地点（戸田、鴻巣、幸手、寄居*）の平均）

* 欠測のため、寄居・8月夜のアルデヒド類・ケトン類のデータを含まない。

表Ⅱ-7 各炭化水素成分の最大増加反応性 (MIR)

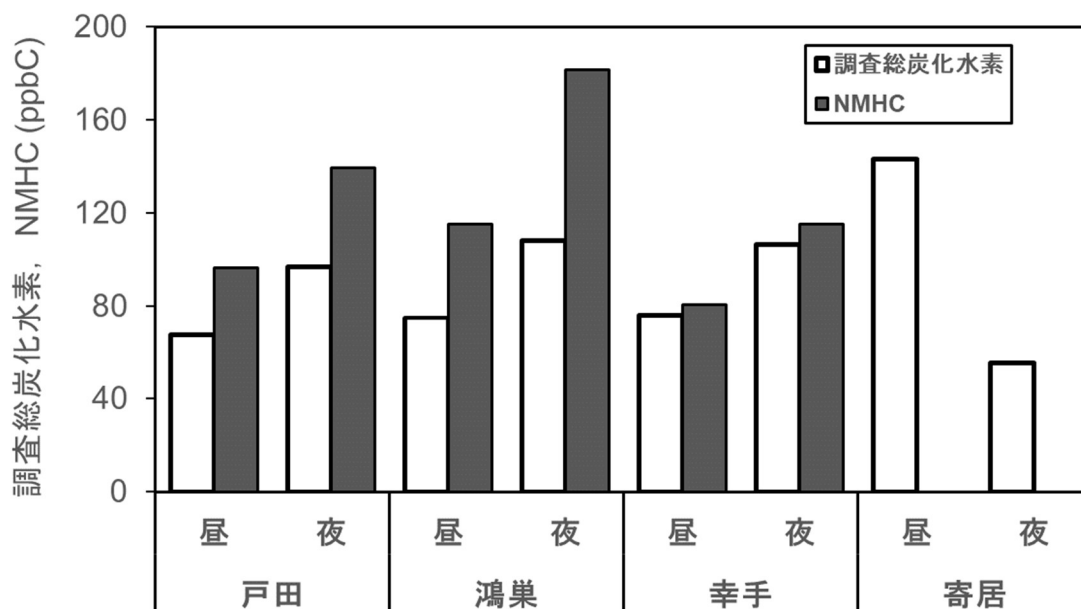
物質名	MIR		物質名	MIR				
	2003年	2011年		2003年	2011年			
パラフィン類	エタン	0.31	0.28	芳香族	o-エチルトルエン	6.6	5.6	
	プロパン	0.56	0.49		1,2,4-トリメチルベンゼン	7.2	8.9	
	イソブタン	1.3	1.2		1,2,3-トリメチルベンゼン	11	12	
	n-ブタン	1.3	1.2		m-ジエチルベンゼン	8.4	7.1	
	イソペンタン	1.7	1.5		p-ジエチルベンゼン	3.4	4.4	
	n-ペンタン	1.5	1.3		ハロゲン化物	クロロメタン	0.034	0.038
	シクロペンタン	2.7	2.4			ジクロロメタン	0.066	0.041
	2,2-ジメチルブタン	1.3	1.2			クロホルム	0.034	0.022
	2-メチルペンタン	1.8	1.5			四塩化炭素	0	0
	3-メチルペンタン	2.1	1.8			ブromoメタン	0.017	0.019
	n-ヘキサン	1.4	1.2	クロロエタン		0.25	0.29	
	メチルシクロペンタン	2.4	2.2	1,2-ジクロロエタン		0.098	0.21	
	シクロヘキサン	1.4	1.3	1,1-ジクロロエタン		0.10	0.069	
	2,4-ジメチルペンタン	1.6	1.6	1,1,1-トリクロロエタン		0.0036	0.0049	
	2-メチルヘキサン	1.4	1.2	1,1,2-トリクロロエタン		0.058	0.086	
	2,3-ジメチルペンタン	1.5	1.3	1,2-ジブromoエタン	0.046	0.10		
	3-メチルヘキサン	1.8	1.6	塩化ビニルモノマー	2.9	2.8		
	n-ヘプタン	1.3	1.1	1,1-ジクロロエチレン		1.8		
	メチルシクロヘキサン	2.0	1.7	c-1,2-ジクロロエチレン		1.7		
	2,2,4-トリメチルペンタン	1.4	1.3	トリクロロエチレン	0.60	0.64		
	2,3,4-トリメチルペンタン	1.2	1.0	テトラクロロエチレン	0.040	0.031		
	2-メチルヘプタン	1.2	1.1	1,2-ジクロロプロパン		0.29		
	3-メチルヘプタン	1.3	1.2	c-1,3-ジクロロプロパン		3.7		
	n-オクタン	1.1	0.9	t-1,3-ジクロロプロパン		5.0		
	n-ノナン	0.93	0.78	クロロベンゼン	0.36	0.32		
	n-デカン	0.81	0.68	m-ジクロロベンゼン				
n-ウンデカン	0.72	0.61	p-ジクロロベンゼン	0.20	0.178			
オレフィン類	エチレン	9.1	9.0	o-ジクロロベンゼン		0.178		
	アセチレン	1.2	0.95	フロン類	HCFC22	0.0039	0.0039	
	プロピレン	12	12		HFC134a		0.00070	
	t-2-ブテン	14	15		HCFC142b	0.0035	0.0035	
	c-2-ブテン	13	14		HCFC141b	0.0031	0.0031	
	1,3-ブタジエン	13	13		HCFC225ca	0.0058	0.0029	
	1-ブテン	8	7		HCFC225cb	0.0029	0.0011	
	t-2-ペンテン	10	11		アルデヒド類	ホルムアルデヒド	9.0	9.5
	2-メチル-1,3-ブタジエン	11	11	アセトアルデヒド		6.8	6.5	
	c-2-ペンテン	10	10	プロピオンアルデヒド		7.9	7.1	
芳香族	ベンゼン	0.81	0.72	n-イソブチルアルデヒド	6.3	5.6		
	トルエン	4.0	4.0	イソブチルアルデヒド	5.5	5.0		
	エチルベンゼン	2.8	3.0	n-パルアルデヒド	5.7	5.1		
	m&p-キシレン	7.4	7.8	ヘキサール	4.9	4.4		
	o-キシレン	7.5	7.6	ベンズアルデヒド	0	0		
	スチレン	1.9	1.7	ケトン類	アセトン	0.43	0.36	
	イソプロピルベンゼン	2.3	2.5		メチルエチルケトン	1.5	1.5	
	n-プロピルベンゼン	2.2	2.0		メチルイソブチルケトン	1.6	3.9	
	m&p-エチルトルエン	6.6	5.9	その他	アクリロニトリル		2.2	
	1,3,5-トリメチルベンゼン	11	12					

(備考) オゾン生成能の指標であるMIRは、調査対象とした全成分については求められていない。この不明分は実濃度ベースで調査総炭化水素の10%以下であり、その大半は光化学反応性が極めて小さいと考えられるフロン類のため、これら不明分全体のオゾン生成に対する寄与は小さいものと考え、MIRを0として計算した。

(6) 調査対象炭化水素とNMHCとの関係

本調査の対象物質から大気中の炭化水素類がどの程度把握できるかを確認する目的で、炭化水素の各成分濃度（体積濃度（ppb））に構成炭素数を乗じた炭素換算濃度（ppbC）と調査地点の測定局におけるNMHC濃度とを地点別・季節別・昼夜別に比較したものを図Ⅱ-7に示す。NMHCの測定に使用されるFID検出器は炭化水素の炭素数に比例する感度を有し、メタン以外の有機化合物の総量評価に用いられるが、酸素等を含む化合物等に対して感度が低下するなど、必ずしも同一炭素数の物質に対する感度は同じではない。それゆえ構成成分によっては、必ずしも調査結果から算出される炭素換算濃度がNMHC濃度に近い値を取らない場合もあることに留意する必要がある。

各調査地点における調査総炭化水素は、炭素換算濃度でNMHCの47～244%であり、全地点、全期間の平均濃度で比べると73%であった（ただし、NMHC濃度が未測定の寄居を除く）。全体的に調査総炭化水素がNMHCを下回るケースが多く、両者の差はエステル類、アルコール類など、調査対象外の物質によるものと考えられる。寄居を除く各地点の全期間平均濃度の比率は、鴻巣 62%<戸田 70%<幸手 93%であった。



図Ⅱ-7 調査総炭化水素（炭素換算濃度）と非メタン炭化水素（NMHC）との比較*、**

* 欠測のため、寄居・8月夜のアルデヒド類・ケトン類のデータを含まない。

** NMHC濃度が未測定の寄居を除く。

6 まとめ

- ・ 高濃度期における調査総炭化水素濃度の地点別平均値は戸田 $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ < 幸手 $69 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ≤ 鴻巣 $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ < 寄居 $73 \mu\text{g}/\text{m}^3$ *であった。
- ・ 成分分類ではパラフィン類と芳香族の濃度が高く、地点別の日平均濃度ではこの2つの成分分類を合わせると調査総炭化水素の57～66%を占めていた。
- ・ 調査総炭化水素濃度の全地点・全期間の昼夜別平均値は昼 $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夜 $69 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。
- ・ 調査対象とした炭化水素成分のうち、オゾン生成に大きく寄与するのは、トルエン、キシレンを主

とする芳香族、エチレン、プロピレンを主とするオレフィン類、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドを主とするアルデヒド類であった。

- 高濃度期におけるNMHC濃度に対する調査総炭化水素の平均濃度の比率は73%であった**。
- 地点別平均値は戸田 $65 \mu\text{g}/\text{m}^3 <$ 幸手 $69 \mu\text{g}/\text{m}^3 \leq$ 鴻巣 $70 \mu\text{g}/\text{m}^3 <$ 寄居 $73 \mu\text{g}/\text{m}^3$ *であった。

* 欠測のため、寄居・8月夜のアルデヒド類・ケトン類のデータを含まない。

** NMHC濃度が未測定の寄居を除く。

参考文献

- オゾン生成能／環境省：中央環境審議会大気環境部会揮発性有機化合物測定方法専門委員会（第4回）資料（2005）
- 最大増加反応性（MIR）／William P. L. Carter: Updated MIR values, <ftp://ftp.cert.ucr.edu/pub/carter/SAPRC99/r02tab.xls> (2003)
- 最大増加反応性（MIR）／William P. L. Carter: SAPRC Atmospheric Chemical Mechanisms and VOC Reactivity Scales (scales07.xls), <http://www.cert.ucr.edu/~carter/SAPRC/> (2011)