

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。なお、調査期間については、今年度から光化学オキシダント濃度の上昇しやすい5～9月（以下、高濃度期）の各月1回に変更した。

*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29年 5月16日 (火)	各調査日の6時から18時まで、 及び18時から翌日6時まで 12時間採取（昼夜別）×2回
2	6月13日 (火)	
3	7月13日 (木)	
4	8月 9日 (水)	
5	9月14日 (木)	

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-エチルトルエンは含量)	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含量)	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29年度においては、光化学スモッグ注意報が年間15日発令されているが、これは最近10年間の平均発令日数(13.9日)を上回った。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8月9日の91 ppb(戸田)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16日	曇一時晴	曇後一時雨	--	--	22.8	5.3	2.5
6月13日	雨時々曇	曇一時雨	0.0	0.5	17.4	0.0	1.8
7月13日	曇後一時晴	晴一時曇	0.0	--	33.6	5.3	2.2
8月9日	晴	曇後一時雨	--	0.0	37.6	9.5	3.0
9月14日	晴	曇後時々雨	--	0.0	32.1	10.4	2.6

熊谷地方気象台(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16日	70	42	67	46	76	53	62	54	左記日程において、県内で注意報の発令なし。
6月13日	37	31	39	38	41	35	39	23	
7月13日	28	19	53	24	31	23	68	39	
8月9日	91	54	60	34	65	34	42	38	
9月14日	70	44	71	39	66	41	56	37	

表Ⅱ－６ 調査日におけるNMHCの状況（単位：ppbC）

調査日	調査地点の平均濃度								備考
	戸田		鴻巣		幸手		寄居		
	昼	夜	昼	夜	昼	夜	昼	夜	
5月16日	108	112	102	118	143	119	42	73	
6月13日	85	101	110	105	103	119	74	99	
7月13日	104	98	120	99	153	100	80	84	
8月9日	118	128	152	133	109	49	34	93	
9月14日	103	93	114	123	124	112	51	57	

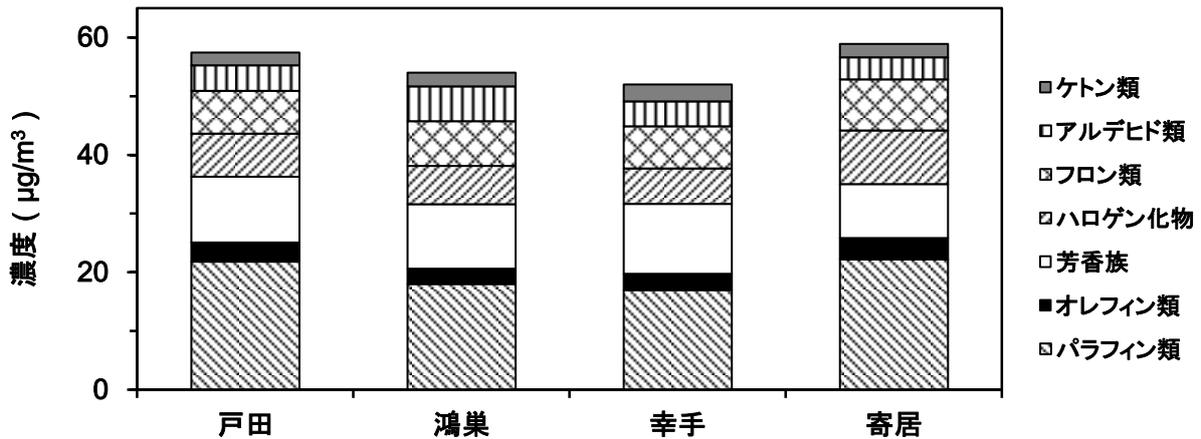
(2) 炭化水素濃度

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・季節別の日平均濃度を成分分類別に図Ⅱ-1と表Ⅱ-7に示す。

平成29年度の調査総炭化水素濃度の全期間の地点別平均値は寄居 59 μg/m³>戸田 57 μg/m³>鴻巣 54 μg/m³>幸手 52 μg/m³であった。

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53~57%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、全ての地点でトルエンが最も高濃度であった。



図Ⅱ-1 地点ごとの日平均濃度の全期間平均値 (5~9月)

表Ⅱ-7 炭化水素成分分類別の全期間平均濃度 (5~9月)

単位: μg/m³、()内は調査総炭化水素に対する比率 (%)

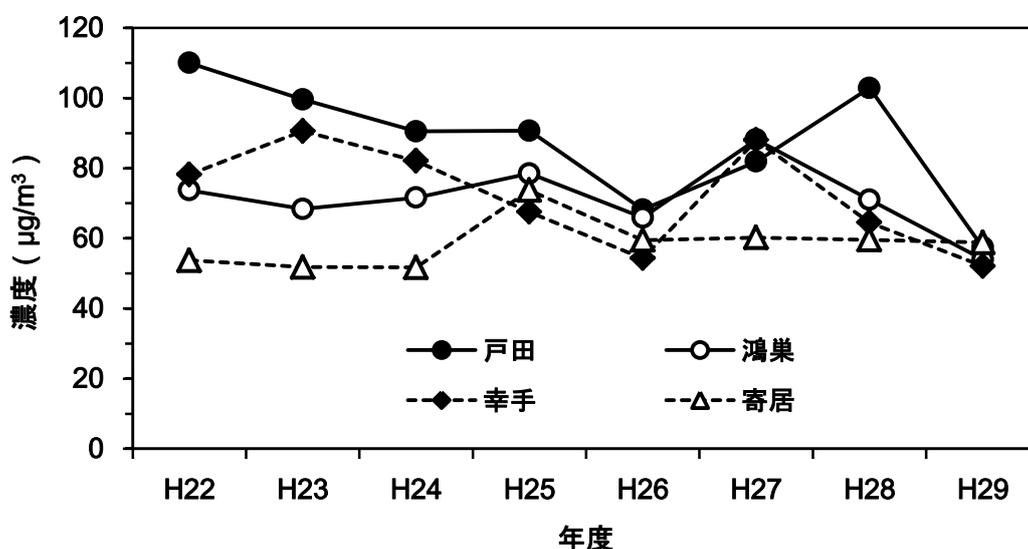
物質名	戸田	鴻巣	幸手	寄居
調査総炭化水素	57.4	54.0	52.1	58.8
パラフィン類	21.8 (38)	18.0 (33)	17.0 (33)	22.2 (38)
オレフィン類	3.3 (6)	2.7 (5)	2.8 (5)	3.6 (6)
芳香族	11.2 (19)	10.9 (20)	11.9 (23)	9.2 (16)
ハロゲン化物	7.4 (13)	6.5 (12)	6.1 (12)	9.2 (16)
フロン類	7.3 (13)	7.6 (14)	7.2 (14)	8.7 (15)
アルデヒド類	4.3 (8)	5.9 (11)	4.3 (8)	3.8 (6)
ケトン類	2.2 (4)	2.3 (4)	2.9 (6)	2.3 (4)

(3) 炭化水素濃度の経年推移

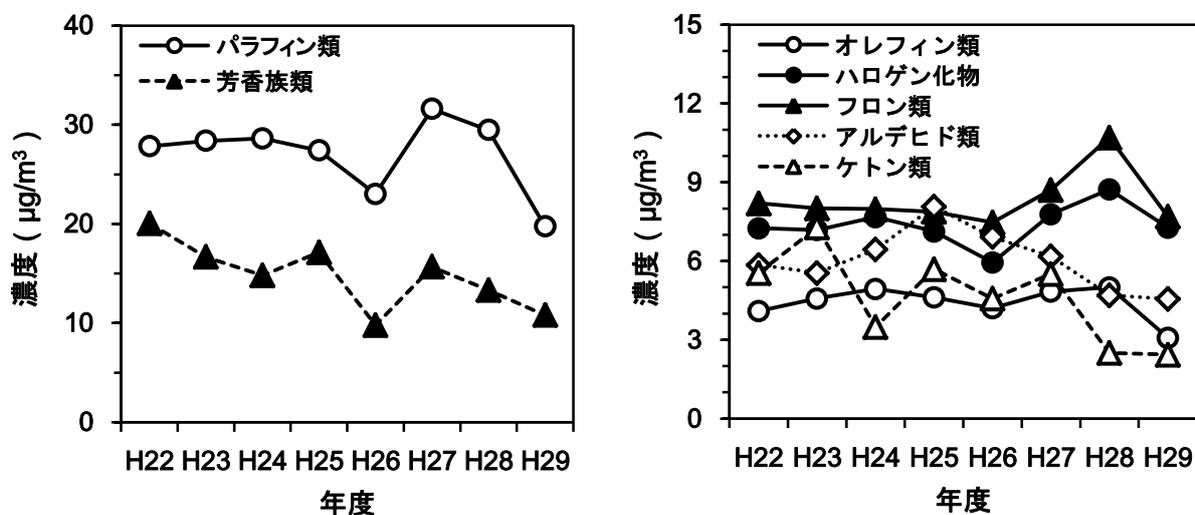
本事業は、昨年度まで毎月1回の調査（年間12回）を実施していたが、今年度から高濃度期における各月1回の調査に変更となったため、平均値を用いて単純に過去の結果と比較することができない。そこで、平成22年度以降の高濃度期の結果と比較したものを図Ⅱ-2、Ⅱ-3に示す。図Ⅱ-3は全4地点の高濃度期における各成分分類における平均濃度で比較したものである。

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、今年度は地点間で濃度差はほとんど見られなかった。また、平成22年度以降、戸田、鴻巣、幸手は濃度の減少傾向がみられる一方で、寄居は横ばい傾向を示した。

成分分類別では、年度により濃度変動はあるが、パラフィン類や芳香族、アルデヒド類、オレフィン類、ケトン類で減少傾向が見られた。



図Ⅱ-2 調査総炭化水素濃度平均値（5～9月）の地点別推移



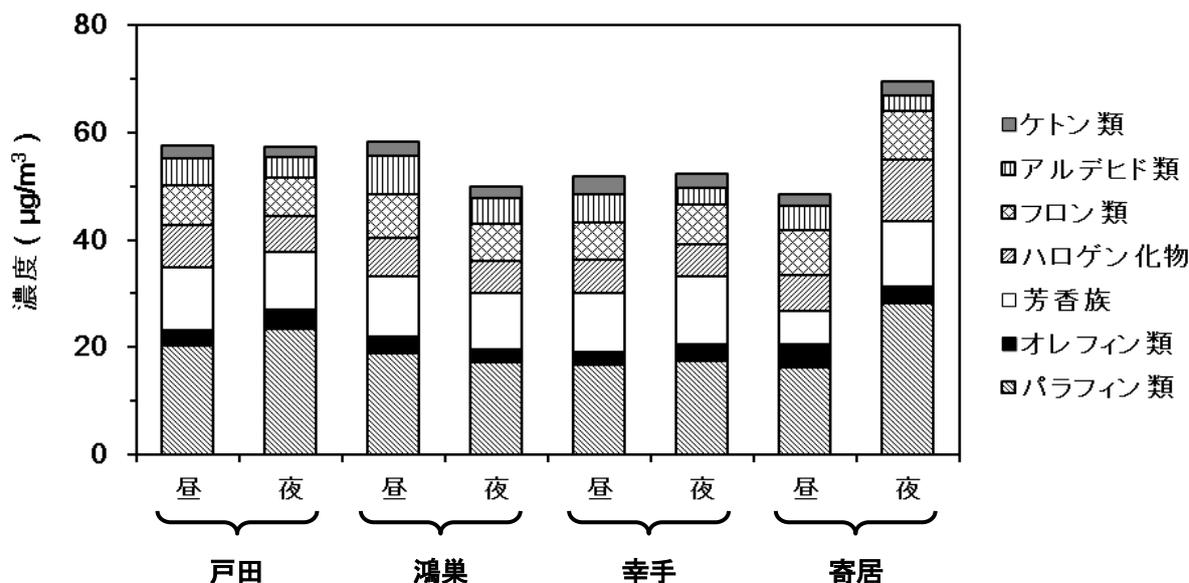
図Ⅱ-3 成分分類濃度の全地点平均値（5～9月）の推移

(4) 炭化水素濃度の昼夜別比較

地点別・季節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間 $54\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夜間 $57\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。地点別の昼夜別平均値は、鴻巣は昼の方が夜と比べて濃度が高い結果が得られた。一方、寄居では逆の結果(昼<夜)が得られた。その他の戸田と幸手では昼も夜もほぼ同じ濃度であった。

成分分類別にみると、光化学反応による生成経路を持つアルデヒド類は、全地点において昼間の方が高い濃度であった。



図Ⅱ-4 地点ごとの昼夜別炭化水素濃度の平均値 (5~9月)

(5) 炭化水素のオゾン生成に対する寄与

炭化水素は O_x 生成の原因物質の一つであるが、その寄与率は個々の成分の光化学反応性によって異なる。また、 O_x の大半はオゾンであるので、 O_x 生成についてはオゾンの生成で評価するのが一般的である。そこで、オゾン生成への寄与率を検討するために、各炭化水素成分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、各成分濃度に乗じてオゾン生成能を求めた。平成23(2011)年のMIRの更新に合わせて、平成23年度分の算出から新たな数値を用いた。平成22年度データに用いた数値(2003年)と合わせて表Ⅱ-8に記載する。また、オゾン生成能の地点別の昼夜別平均値を図Ⅱ-5に示す。

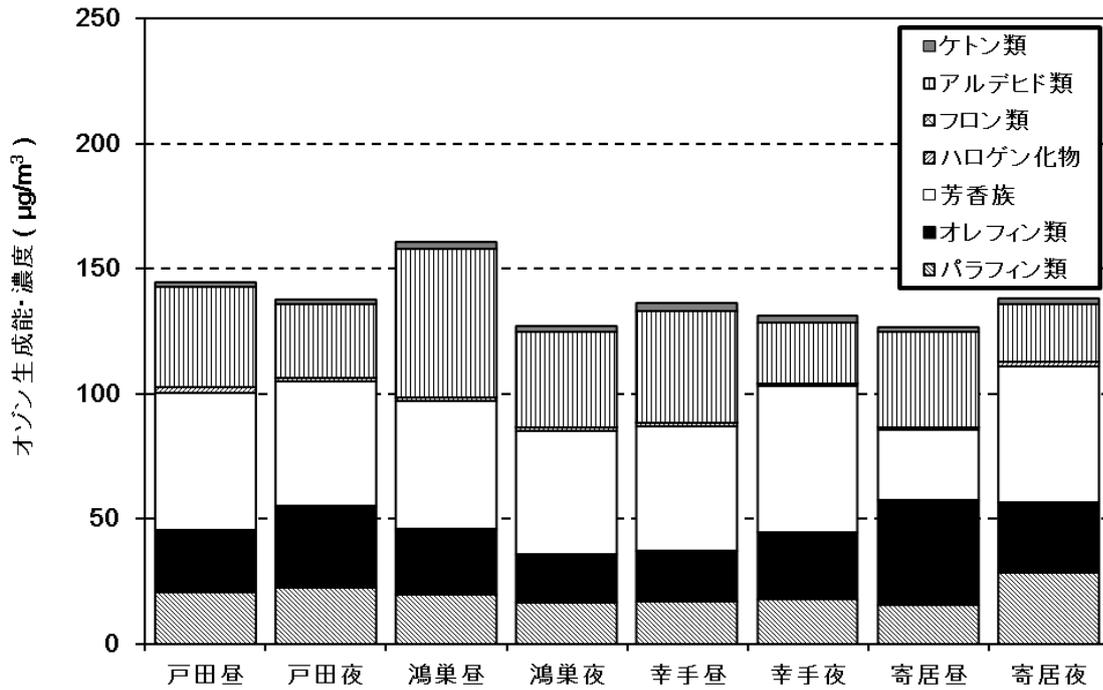
パラフィン類、ハロゲン化物、フロン類及びケトン類のオゾン生成に対する寄与率は大気中濃度の比率に比べて低下した。濃度が高いパラフィン類は、オゾン生成能でもある程度の寄与が認められるが、ハロゲン化物とフロン類の寄与は極めて小さかった。一方、芳香族、オレフィン類、アルデヒド類の寄与は大きく、これらで76~85%を占めている。

(3)と同じデータを用いて求めた全地点の5~9月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。平成22年度以降、調査総炭化水素濃度、オゾン生成能ともに減少傾向で推移している(地点別の経年変化は(3)を参照)。

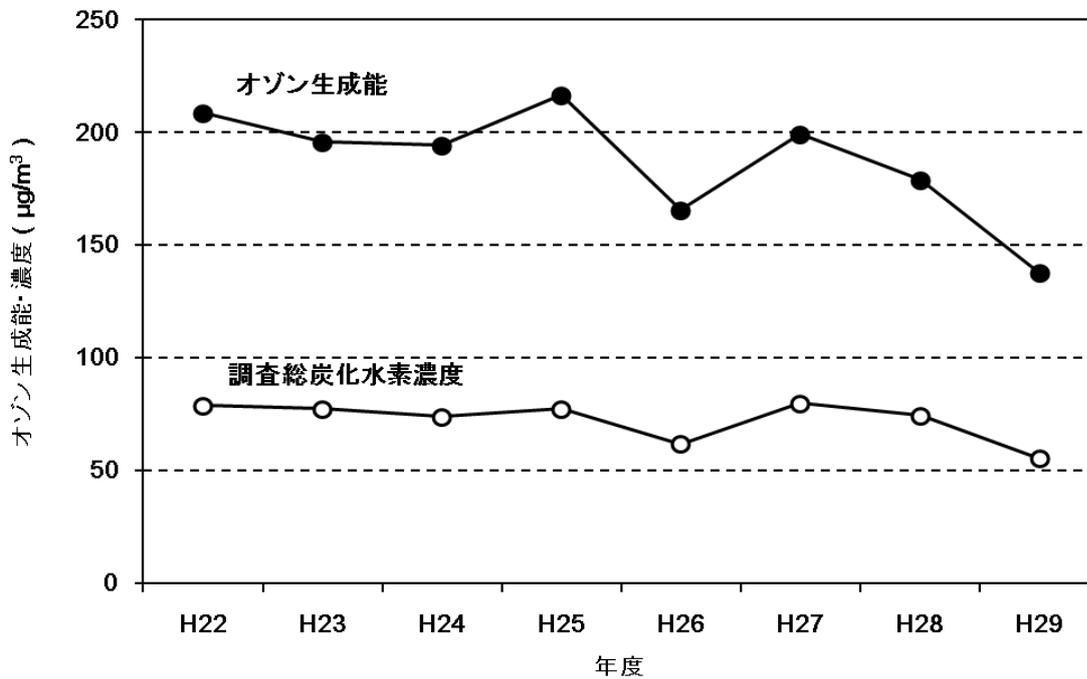
表Ⅱ－8 各炭化水素成分の最大増加反応性 (MIR)

物質名	MIR		物質名	MIR				
	2003年	2011年		2003年	2011年			
パラフィン類	イタン	0.31	0.28	芳香族	o-ジフルレン	6.6	5.6	
	n-ヘキサン	0.56	0.49		1,2,4-トリフルレン	7.2	8.9	
	イブタン	1.3	1.2		1,2,3-トリフルレン	11	12	
	n-ブタン	1.3	1.2		m-ジフルレン	8.4	7.1	
	イペンタン	1.7	1.5		p-ジフルレン	3.4	4.4	
	n-ペンタン	1.5	1.3		ハロゲン化合物	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	クロロイタン		0.25	0.29	
	メチルシクロペンタン	2.4	2.2	1,2-ジクロロイタン		0.098	0.21	
	シクロヘキサン	1.4	1.3	1,1-ジクロロイタン		0.10	0.069	
	2,4-ジメチルペンタン	1.6	1.6	1,1,1-トリクロロイタン		0.0036	0.0049	
	2-メチルヘキサン	1.4	1.2	1,1,2-トリクロロイタン		0.058	0.086	
	2,3-ジメチルペンタン	1.5	1.3	1,2-ジブromoイタン	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-ジクロロブタン		0.29		
	3-メチルヘプタン	1.3	1.2	c-1,3-ジクロロブタン		3.7		
	n-オクタン	1.1	0.9	t-1,3-ジクロロブタン		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		
	プロピレン	1.2	0.95	700種類	HCFC22	0.0039	0.0039	
	t-2-ブテン	14	15		HFC134a		0.00070	
	c-2-ブテン	13	14		HCFC142b	0.0035	0.0035	
	1,3-ブタジエン	13	13		HCFC141b	0.0031	0.0031	
	1-ペンテン	8	7		HCFC225ca	0.0058	0.0029	
	t-2-ペンテン	10	11		HCFC225cb	0.0029	0.0011	
	2-メチル-1,3-ブタジエン	11	11		アルデヒド類	ホルムアルデヒド	9.0	9.5
	c-2-ペンテン	10	10	アセトアルデヒド		6.8	6.5	
	芳香族	ベンゼン	0.81	0.72		ブromoベンゾアルデヒド	7.9	7.1
トルエン		4.0	4.0	n-イソブチルアルデヒド		6.3	5.6	
ジフルベンゼン		2.8	3.0	イソブチルアルデヒド		5.5	5.0	
m&p-キシレン		7.4	7.8	n-ブチルアルデヒド		5.7	5.1	
o-キシレン		7.5	7.6	アセトナール	4.9	4.4		
スチレン		1.9	1.7	ベンゾアルデヒド	0	0		
イソブチルベンゼン		2.3	2.5	ケトン類	アセトン	0.43	0.36	
n-ブチルベンゼン		2.2	2.0		メチルエチルケトン	1.5	1.5	
m&p-ジフルトルエン		6.6	5.9		メチルイソブチルケトン	1.6	3.9	
1,3,5-トリメチルベンゼン		11	12	その他	アクリロニトリル		2.2	

(備考) オゾン生成能の指標であるMIRは、今回の調査対象とした成分のすべて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非常に小さいとされているフロン類であるため、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。



図Ⅱ-5 地点ごとの昼夜別オゾン生成能・濃度の平均値 (5~9月)

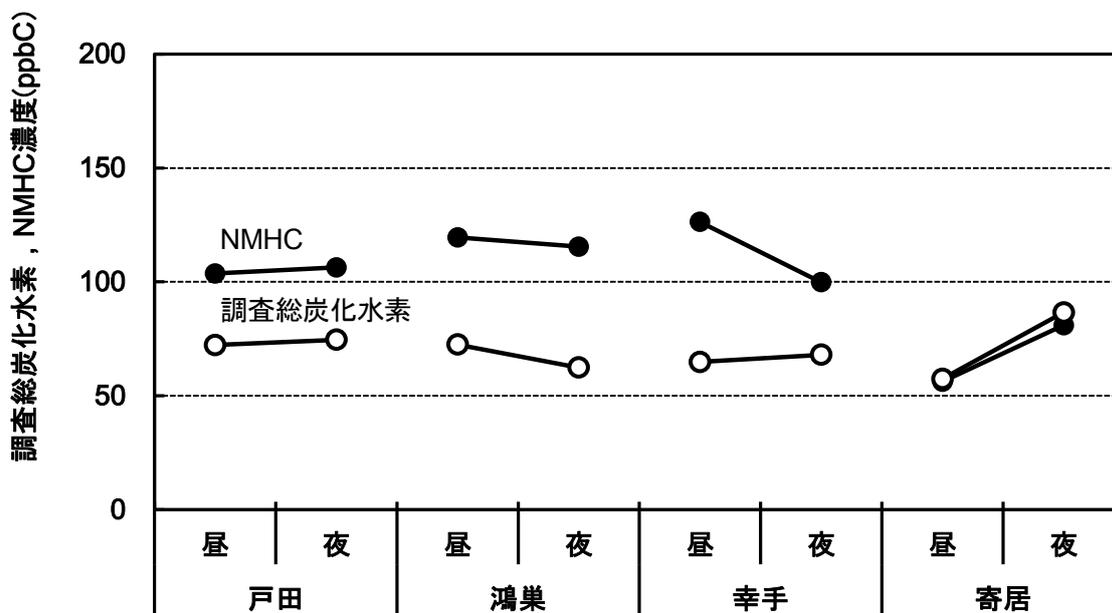


図Ⅱ-6 調査総炭化水素濃度及びオゾン生成能・濃度の推移 (5~9月における4地点(戸田、鴻巣、幸手、寄居)の平均)

(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39～196%であり、全地点、全期間の平均濃度で比べると69%であった。炭素換算濃度がNMHC濃度と整合的であった寄居を除けば、感度の相違と測定誤差によると思われる逆転があるが、多くの場合、調査対象の調査総炭化水素がNMHCを下回っている。この場合の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。各地点の全期間平均濃度の比率は、戸田 70%<鴻巣≒幸手 79%<寄居 103%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

6 まとめ

- ・ 高濃度期を通じた調査総炭化水素濃度の地点別平均値は幸手 $52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ < 鴻巣 $54 \mu\text{g}/\text{m}^3$ < 戸田 $57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ < 寄居 $59 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 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53～57%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間 $54 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夜間 $57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 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濃度に対する調査対象炭化水素の平均濃度の比率は平均69%であった。

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)

