

## Ⅱ 炭化水素類組成調査結果

光化学オキシダント（O<sub>x</sub>）\*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、O<sub>x</sub>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（O<sub>x</sub>）

工場や自動車から大気中に排出される窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）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	令和2年 5月14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10日（水）	
3	7月7日（火）	
4	8月6日（木）	
5	9月8日（火）	

### 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、上述のとおりタイマーを使用して午前6時から翌日6時までを12時間ずつ2回に分けて採取した。

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て、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。捕集に当たって、オゾン除去する1,2-ビス（2-ピリジル）エチレン（BPE）含浸シリカゲルとアルデヒド類・ケトン類を反応捕集する2,4-ジニトロフェニルヒドラジン（DNPH）含浸シリカゲルが連結されたBP

E-DNPHカートリッジを使用し、タイマー機能を利用してポンプを稼働した。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、熊谷の気象状況を表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。

令和2年度における光化学スモッグ注意報の発令日数は7日であり、これは過去10年間の平均発令日数(12.6日)を下回った。調査日における注意報の発令はなかった。調査日の中で、最も高いOx濃度の1時間値は6月10日に観測された94ppb(寄居)であった。また、Ox濃度の12時間平均で最も高くなったのが5月14日の60ppb(幸手)であった。

表Ⅱ-4 調査日における気象状況(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14日	曇後雨	曇後晴	0.6	--	21.8	0.8	1.5
6月10日	晴後曇	曇後晴	--	--	33.8	10.2	2.5
7月7日	曇一時雨	曇一時雨	0.0	0.0	29.0	0.6	1.1
8月6日	晴時々曇	曇時々晴	--	--	34.8	7.4	2.5
9月8日	晴一時曇	曇時々晴	--	--	34.1	8.7	1.7

熊谷地方気象台(1時間ごとの値より算出)

気象庁: <https://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14日	67	59	70	55	75	61	77	50	左記調査日において、県内での注意報発令はなし。
6月10日	58	32	79	26	77	35	94	46	
7月7日	11	10	19	2	11	10	35	8	
8月6日	49	20	60	31	70	18	88	34	
9月8日	40	27	63	26	55	26	61	18	

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		
	昼	夜	昼	夜	昼	夜	
5月14日	53	101	77	163	31	128	
6月10日	51	24	142	73	73	13	
7月7日	46	32	173	139	60	55	
8月6日	128	123	131	123	93	92	
9月8日	35	50	139	213	79	97	

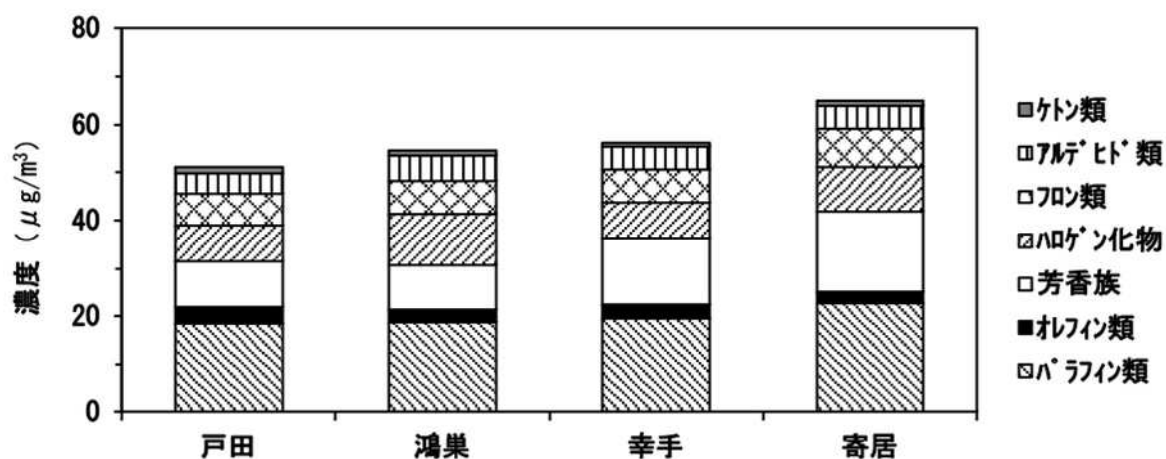
(2) 炭化水素濃度

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。

各地点における成分分類別の全期間の平均濃度を図Ⅱ－1に示す。

令和2年度の調査総炭化水素濃度の各地点における全期間の平均は戸田  $51 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、鴻巣  $55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、幸手  $56 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、寄居  $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 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51～61%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、全地点でトルエンが最も高濃度であった。これに次ぐ高濃度成分は、プロパンであった。



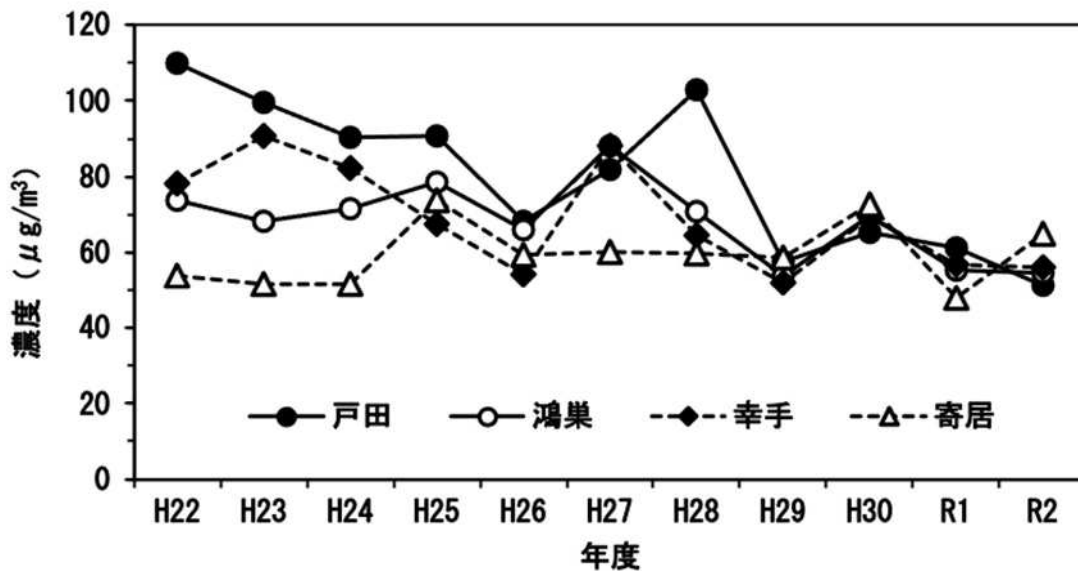
図Ⅱ－1 各地点における成分分類別の全期間の平均濃度

### (3) 炭化水素濃度の経年推移

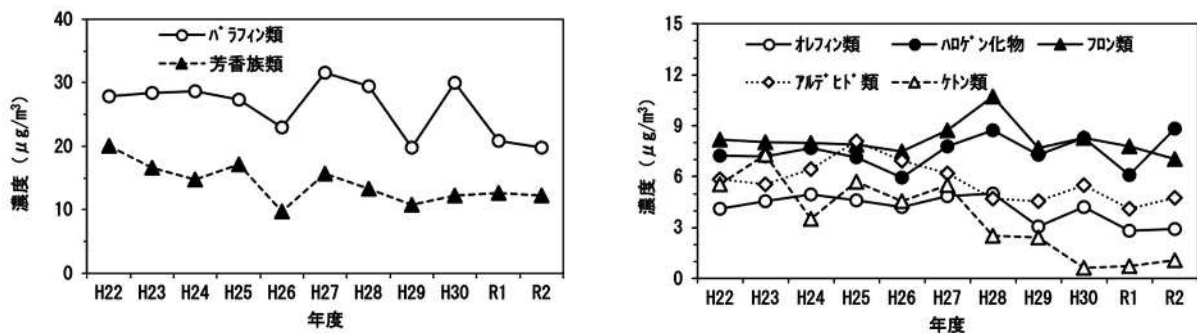
本事業では平成28年度まで毎月1回、年12回の調査を実施してきたが、平成29年度からはOx高濃度が発生しやすい5～9月に期間を短縮したため、過去の結果と単純に平均値を比較することができない。そこで、平成22年度以降の5～9月における平均値と比較したものを図Ⅱ-2、Ⅱ-3に示す。図Ⅱ-3は全4地点の5～9月における各成分分類の平均濃度で比較したものである。

調査総炭化水素の5～9月における平均濃度は、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、近年は全地点でほぼ同様の濃度変動を示すようになってきている。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が続いている。

成分分類別の傾向として、昨年度と比べてハロゲン化物、アルデヒド類、ケトン類が増加した。長期的には、フロン類がほぼ横ばい、ケトン類が減少それ以外は横ばいないしは微減傾向で推移している。



図Ⅱ-2 5～9月における調査総炭化水素の平均濃度の地点別推移



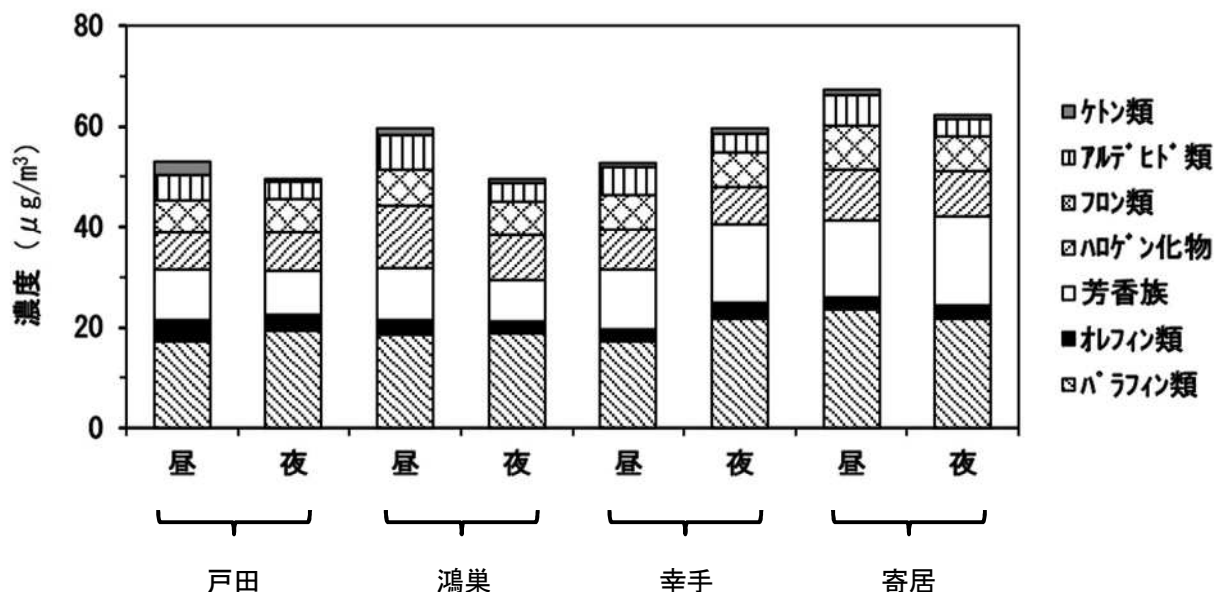
図Ⅱ-3 5～9月における成分分類濃度の全地点平均の推移

#### (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 58  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夜 55  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、昨年度（昼 55  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夜 56  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）に比べて大きな違いはなかった。地点別の昼夜別平均値は、幸手で夜の方が高濃度となった以外は、いずれも昼の方が高濃度であった。

全地点において最も高濃度の成分はパラフィン類であり、次いで鴻巣を除く全地点では芳香族、鴻巣ではハロゲン化物の濃度が高かった。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



図Ⅱ-4 地点ごとの昼夜別炭化水素濃度の平均値

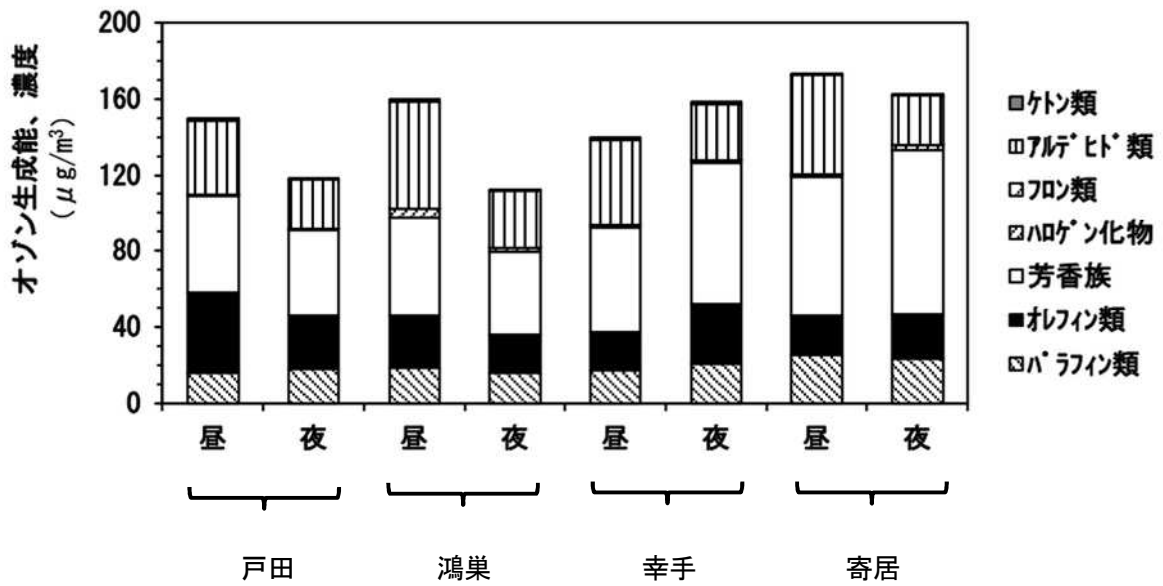
において昼の方が高濃度であった。

#### (5) 炭化水素のオゾン生成に対する寄与

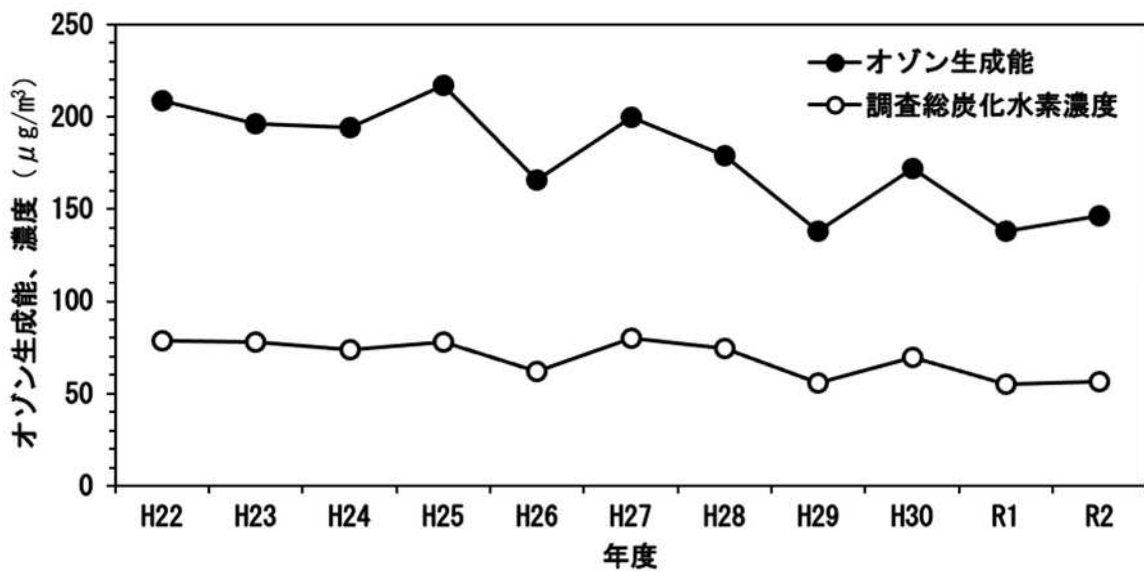
$\text{O}_x$ の大半はオゾンが占めていることから、その生成はオゾン生成の寄与（オゾン生成能）として評価することも重要である。また、個々の成分の $\text{O}_x$ 生成に対する寄与は光化学反応性によって異なるため、ここでは各炭化水素成分の濃度に、成分ごとの単位量当たりのオゾン生成量を表す最大増加反応性（MIR）を乗じてオゾン生成能を算出した。地点別のオゾン生成能の昼夜別平均値を図Ⅱ-5に、オゾン生成能の算出に用いた各炭化水素成分のMIRの一覧を表Ⅱ-7にそれぞれ示す。

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能に占める割合は、濃度に占める割合と比較して低かった。このうちパラフィン類は濃度に占める割合が比較的高く、かつ1前後のMIRを有する（＝オゾン生成に一定の寄与を有する）ことから、オゾン生成能に対してもある程度の割合を占めていると推察された。他方、ハロゲン化物やフロン類はMIRが低く、またケトン類などは濃度に占める割合自体が低いため、これらの成分がオゾン生成能に占める割合は極めて低いと考えられた。これに対し、高いMIRを有する3成分（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割合は83～87%であり、昼夜を問わず全地点で大きな割合を占めていた。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。平均濃度は昨年度とほぼ同等で、長期的にみても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は、昨年度よりも微増傾向が見られたが、年度による変動が大きいこともあり、長期的には減少傾向

で推移している。



図Ⅱ—5 各地点におけるオゾン生成能・濃度の昼夜別平均値



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)

表Ⅱ-7 オゾン生成能の算出に用いた各炭化水素成分のMIRの一覧

物質名		MIR	物質名		MIR	
パラフィン類	エタン	0.28	(芳香族)	1,3,5-トリメチルベンゼン	12	
	プロパン	0.49		o-エチルトルエン	5.6	
	イソブタン	1.2		1,2,4-トリメチルベンゼン	8.9	
	n-ブタン	1.2		1,2,3-トリメチルベンゼン	12	
	イソペンタン	1.5		m-ジエチルベンゼン	7.1	
	n-ペンタン	1.3		p-ジエチルベンゼン	4.4	
	シクロペンタン	2.4		ハロゲン化物	クロロメタン	0.038
	2,2-ジメチルブタン	1.2			ジクロロメタン	0.041
	2-メチルペンタン	1.5			クロロホルム	0.022
	3-メチルペンタン	1.8			四塩化炭素	0
	n-ヘキサン	1.2	ブロモメタン		0.019	
	メチルシクロペンタン	2.2	クロロエタン		0.29	
	シクロヘキサン	1.3	1,2-ジクロロエタン		0.21	
	2,4-ジメチルペンタン	1.6	1,1-ジクロロエタン		0.069	
	2-メチルヘキサン	1.2	1,1,1-トリクロロエタン		0.0049	
	2,3-ジメチルペンタン	1.3	1,1,2-トリクロロエタン		0.086	
	3-メチルヘキサン	1.6	1,2-ジブromoエタン		0.1	
	n-ヘプタン	1.1	塩化ビニルモノマー		2.8	
	メチルシクロヘキサン	1.7	1,1-ジクロロエチレン		1.8	
	2,2,4-トリメチルペンタン	1.3	c-1,2-ジクロロエチレン		1.7	
	2,3,4-トリメチルペンタン	1	トリクロロエチレン		0.64	
	2-メチルヘプタン	1.1	テトラクロロエチレン		0.031	
	3-メチルヘプタン	1.2	1,2-ジクロロプロパン		0.29	
	n-オクタン	0.9	c-1,3-ジクロロプロパン		3.7	
	n-ノナン	0.78	t-1,3-ジクロロプロパン	5		
	n-デカン	0.68	クロロベンゼン	0.32		
	n-ウンデカン	0.61	p-ジクロロベンゼン	0.178		
	オレフィン類	エチレン	9	o-ジクロロベンゼン	0.178	
		アセチレン	0.95	フロン類	HCFC22	0.0039
		プロピレン	12		HFC134a	0.0007
		t-2-ブテン	15		HCFC142b	0.0035
		c-2-ブテン	14		HCFC141b	0.0031
1,3-ブタジエン		13	HCFC225ca		0.0029	
1-ペンテン		7	HCFC225cb		0.0011	
t-2-ペンテン		11	アルデヒド類	ホルムアルデヒド	9.5	
2-メチル-1,3-ブタジエン		11		アセトアルデヒド	6.5	
c-2-ペンテン		10		プロピオンアルデヒド	7.1	
ベンゼン	0.72	n-,イソブチルアルデヒド		5.6		
芳香族	トルエン	4	イソバレールアルデヒド	5		
	エチルベンゼン	3	n-バレールアルデヒド	5.1		
	m&p-キシレン	7.8	ヘキサナール	4.4		
	o-キシレン	7.6	ベンズアルデヒド	0		
	スチレン	1.7	ケトン類	アセトン	0.36	
	イソプロピルベンゼン	2.5		メチルエチルケトン	1.5	
	n-プロピルベンゼン	2		メチルイソブチルケトン	3.9	
	m- & p-エチルトルエン	5.9		その他	アクリロニトリル	2.2

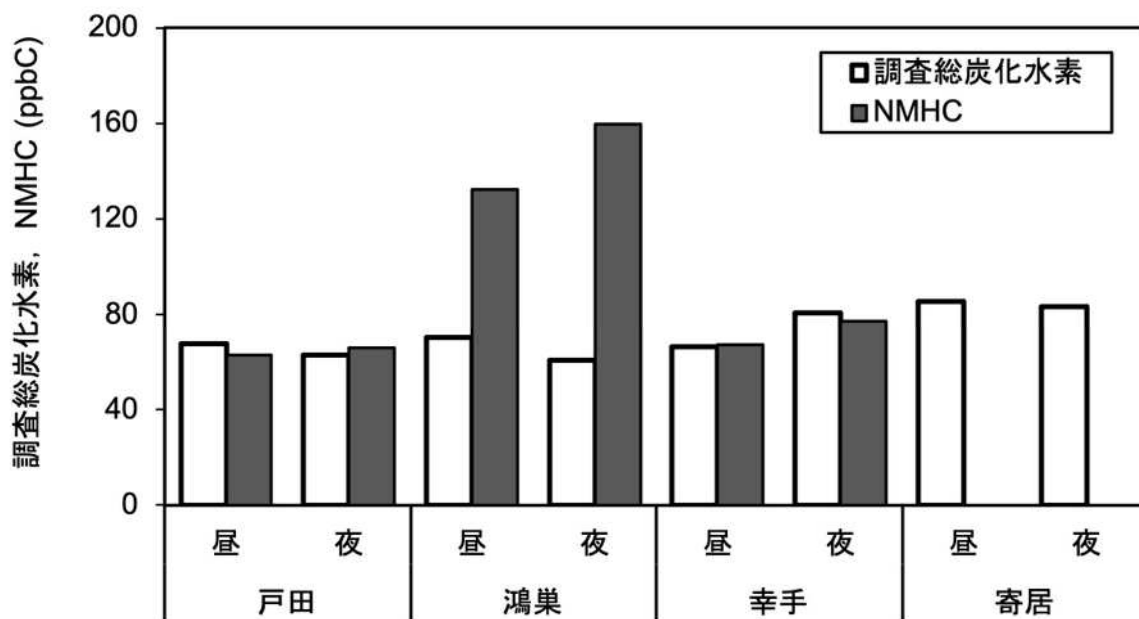
(備考) オゾン生成能の指標であるMIRは、調査対象とした全成分については求められていない。この不明分は実濃度ベースで調査総炭化水素の10%以下であり、その大半は光化学反応性が極めて小さいと考えられるフロン類のため、これら不明分全体のオゾン生成に対する寄与は小さいものと考え、MIRを0として計算した。



### (6) 調査対象炭化水素とNMHCとの関係

本調査の対象物質を用いて、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て算出した炭素換算濃度(ppbC)と、NMHC濃度を測定していない寄居を除いた各調査地点の測定局におけるNMHC濃度とを地点別・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ため、NMHCの測定値が調査総炭化水素を上回ることが多い。一方、含酸素化合物（アルデヒド類、エステル類、アルコール類）等に対しては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ため、構成成分によっては、調査結果から算出される炭素換算濃度がNMHC濃度に近接、あるいは逆転するケースも過去の調査でも見られている。

3地点における調査総炭化水素は、炭素換算濃度でNMHCの38～108%であった。また、全地点、全期間の平均濃度で比べると75%であり、昨年度調査（69%）とほぼ相違がなかった。各地点の全期間平均濃度の比率は、鴻巣 48% < 戸田 101% < 幸手 102%であり、戸田と幸手の炭素換算濃度はNMHC濃度とほぼ整合していた一方で、鴻巣ではNMHC濃度が大きく下回っていた。この鴻巣での傾向は、昨年度調査でも確認されており、検出器の感度の違いや調査対象外の物質による影響が考えられる。



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

※NMHCを測定していない寄居を除く

## 6 まとめ

- 5～9月における調査総炭化水素濃度の地点別平均値は、戸田  $51 \mu\text{g}/\text{m}^3$  < 鴻巣  $55 \mu\text{g}/\text{m}^3$  < 幸手  $56 \mu\text{g}/\text{m}^3$  < 寄居  $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 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51～61%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  $58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夜  $55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。
- 調査対象成分のうち、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。
- 未測定を除いた高濃度期のNMHC濃度に対する調査総炭化水素の平均濃度の比率は75%であり、地点別の期間平均濃度の比率は鴻巣 48% < 戸田 101% < 幸手 102%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: SAPRC Atmospheric Chemical Mechanisms and VOC Reactivity Scales (scales07.xls), <http://www.cert.ucr.edu/~carter/SAPRC/> (2011)







