

炭化水素類の濃度と光化学オキシダント濃度上昇との関係について (I)

Relationship Between the Concentration of Hydrocarbons and the Rising Concentration of Photochemical Oxidants (I)

本田 雄一

Yuichi HONDA

要 旨

光化学オキシダント濃度上昇への寄与が考えられている炭化水素類のうち、環境保健研究センターの分析装置で一斉分析が可能と考えられる 54 物質について分析条件を検討した。

木下¹⁾ら、旗本²⁾らの報告を参考に、環境保健研究センターの装置で 54 物質の標準混合ガスを分析したところ、一部の物質を除いて同様に定量が可能であった。

この方法で本県の環境大気中の炭化水素類濃度を調査したところ、地域間差、季節変動が見られたが、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、 β -ピネン、イソペンタン、*n*-ブタンが主要な成分であった。また、光化学オキシダント生成への寄与率を比較するため、オキシダント生成能で重み付けした場合、キシレン、トルエン、エチルベンゼン、プロピレン、 β -ピネンの影響が大きいことがわかった。しかし、気象条件が揃っていなかったことや調査点数が少なかったこともあり、炭化水素類濃度と光化学オキシダント濃度上昇との関係性は明確にならず、今後さらなるデータの蓄積が必要である。

キーワード：光化学オキシダント 炭化水素類

I はじめに

光化学オキシダントは、大気中の窒素酸化物や炭化水素類が太陽光による光化学反応によってオゾンを中心とする酸化性物質を生成する現象で、1970 年代には光化学スモッグとして大きな社会問題となった。その後、光化学オキシダント濃度は、自動車の改良や排出工場での削減が進んだことから急速に減少したものの、近年は越境移入等の影響から全国的に上昇傾向にある。^{3) 4) 5) 6)}

光化学オキシダント濃度は、窒素酸化物だけが存在する状態では反応が平衡に達した段階で生成が停止するため、極端に上昇することはないが、そこに高濃度の炭化水素類が介在すると、さらに生成が促進され急激に濃度が高まる性質がある。このため、都市部や工業地帯など原因物質の濃度が高い地域では早急な対応が必要となっている。^{5) 6)}

近年、光化学オキシダントの環境基準を達成できている地点は全国でもほとんどなく、本県も同様な状況にある。本県では、まだ予報発令基準である 0.1ppm を超える日が年に数日ある程度とはいえ、全ての自動測定局において漸増傾向にあることから、今後注意が必要である。⁷⁾

国内の光化学オキシダント生成を抑制するためには、原因物質の発生源の特定と排出量の削減が必要であり、そのためには炭化水素類の組成や濃度を調査することが

有効と考えられる。このことから、炭化水素類の分析条件について検討するとともに、現在の本県の環境大気中の炭化水素類濃度について調査した。

II 材料および方法

1 分析方法

木下¹⁾ら、旗本²⁾らの方法を参考に、光化学オキシダントの生成に寄与すると考えられている炭化水素類のうち、文献で一斉分析が可能とされている 54 物質を対象として、大気濃縮導入装置を取り付けた GC-MS による分析条件を検討した。

標準物質混合ガスは、住友精化㈱製、光化学スモッグモニタリングステーション用 PAMS-J58 1.0ppmv を希釈して用いた。内部標準ガスは、住友精化㈱製 トルエン-d8 0.1ppmv を希釈して用いた。

検量線は、標準ガスを 0.02, 0.05, 0.2, 0.5, 1, 3, 6ppbv に希釈して作成した。

標準ガスの希釈には GL サイエンス㈱製、6L 容キャニスターを使用した。

分析装置は、GL サイエンス㈱製大気濃縮導入装置 Techmer AUTO Can を接続した㈱島津製作所製ガスクロマトグラフ質量分析計 GCMS-QP2010 で行った。分析条件を表 1 に示す。

表1 分析条件

大気濃縮導入装置	
装置	TELEDYNE Techmar AUTO CAN
濃縮管	Tenax TA
試料ガス量	100ml
内部標準ガス量	100ml (0.255ppbv, N ₂ Balance)
ドライバージ温度	-10°C
ドライバージ時間	3min
GC-MS	
装置	Shimadzu GCMS-QP2010
GC条件	
カラム	AQUATIC 60m×0.25mmφ 1.0μm
キャリアガス	He 140kPa
昇温	35°C(2min)→3.5°C/min→80°C(0min) →8°C/min→120°C(0min)→15°C/min →200°C(11.2min)
MS条件	
測定モード	SIM
インターフェース温度	200°C
イオン源温度	200°C
イオン化電圧	70V
エミッション電流	60μA
検出器電圧	約1kV(チューニング結果から自動設定)



No 自動測定局
 ① 坂出市役所局
 ② 丸亀市役所局
 ③ 直島町役場局
 ④ 瀬居島局

図1 調査地点

2 環境大気測定

環境大気試料の採取は、環境省の有害大気汚染物質測定方法マニュアル(平成23年3月改訂)の大気中のベンゼン等揮発性有機化合物(VOCs)の測定方法⁸⁾に準じて、パッシブキャニスターサンプラー(流量固定型 3.0ml/min)を用いて約24時間連続吸引する方法で行った。

環境大気試料は、有害大気汚染物質のモニタリングを行っている4地点で採取し、採取終了当日中に超高純度窒素ガスで200kPaに加圧して保存し、後日分析した。調査地点を図1に示す。

III 結果

1 分析方法の検討

0.5ppbvに希釈した標準ガスを分析した全イオンクロマトグラムを図2に、分析対象化合物の一覧を表2に示す。得られた結果は、旗本らの分析結果と概ね同じ傾向で、1-ブテンと*n*-ブタン、1-ペンテンと*n*-ペンタン、2-メチルペンタンと2,3-ジメチルブタン、シクロペンタンと3-メチルペンタン、β-ピネンと1,3,5-トリメチルベンゼン、*n*-ウンデカンと1,2,3-トリメチルベンゼンの保持時間が近く、ガスクロマトグラフでは分離できなかった。文献では、これら分離できなかったピークは測定イオンの違いによって判別が可能とのことであったが、本県の装置では2-メチルペンタンと2,3-ジメチルブタンについては図3に示すように相互に干渉した。ただし、僅かながら保持時間に差があるため、ピークを分割することで検量線は作成できたが、定量に十分な精度は得られていないと思われる。

定量下限値については、β-ピネンの検出感度が極端に

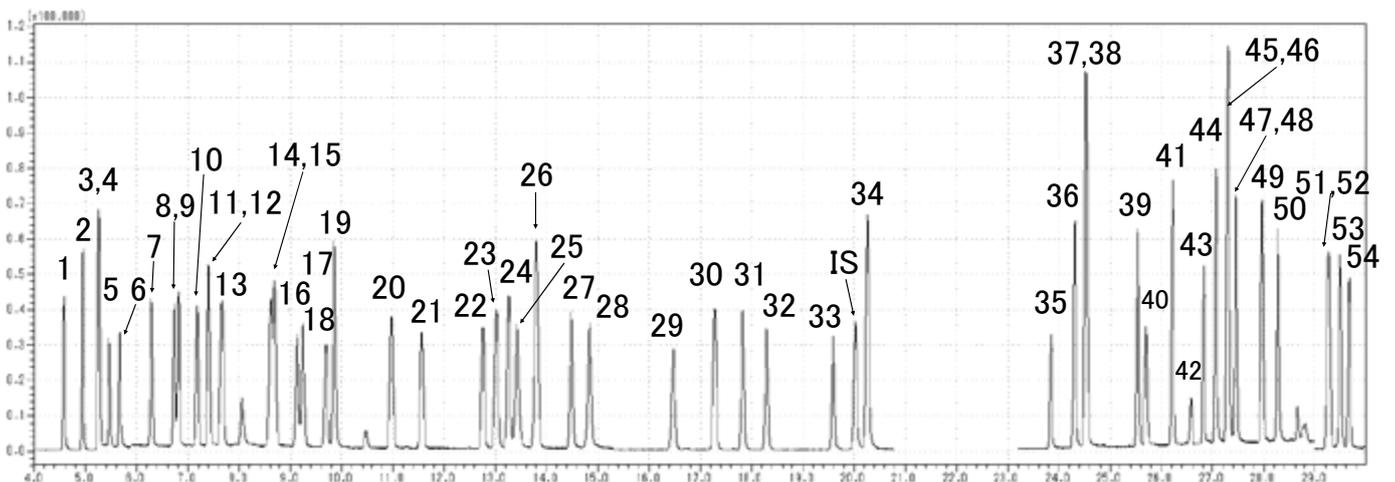


図2 全イオンクロマトグラム (0.5ppbv)

表2 分析対象化合物一覧

No.	化合物名	保持時間 (min)	測定イオン (m/z)	RRF	定量下限値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	MIR値 ^{注1)} (gO_3/gVOC)	No.	化合物名	保持時間 (min)	測定イオン (m/z)	RRF	定量下限値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	MIR値 (gO_3/gVOC)
1	プロピレン	4.58	41	0.31	0.091	11.66	29	メチルシクロヘキサン	16.48	83	0.44	0.043	1.70
2	イソブタン	4.95	43	0.48	0.053	1.23	30	2,3,4-トリメチルペンタン	17.28	71	0.53	0.049	1.03
3	1-ブテン	5.25	56	0.16	0.036	9.73	31	2-メチルヘプタン	17.83	57	0.56	0.048	1.07
4	n-ブタン	5.27	43	0.39	0.041	1.15	32	3-メチルヘプタン	18.29	85	0.30	0.086	1.24
5	trans-2-ブテン	5.46	56	0.14	0.030	15.16	33	n-オクタン	19.59	85	0.23	0.15	0.90
6	cis-2-ブテン	5.67	56	0.14	0.031	14.24	34	トルエン	20.26	91	1.1	0.13	4.00
7	イソペンタン	6.28	57	0.16	0.088	1.45	35	n-ノナン	23.84	85	0.11	0.20	0.78
8	1-ペンテン	6.73	55	0.19	0.040	7.21	36	エチルベンゼン	24.31	91	0.80	0.033	3.04
9	n-ペンタン	6.82	43	0.41	0.023	1.31	37	m-キシレン	24.53	106	0.59	0.10	9.75 ^{注2)}
10	trans-2-ペンテン	7.18	55	0.34	0.029	10.56	38	p-キシレン	24.53	106			
11	cis-2-ペンテン	7.40	55	0.32	0.042	10.38	39	o-キシレン	25.54	106	0.29	0.099	7.64
12	2-メチル-1,3-ブタジエン	7.40	67	0.22	0.070	10.61	40	スチレン	25.70	104	0.37	0.11	1.73
13	2,2-ジメチルブタン	7.66	57	0.33	0.052	1.17	41	イソプロピルベンゼン	26.22	105	0.83	0.15	2.52
14	2-メチルペンタン	8.62	42	0.45	0.052	1.50	42	α -ピネン	26.58	93	0.14	0.15	4.51
15	2,3-ジメチルブタン	8.69	71	0.17	0.067	0.97	43	n-デカン	26.83	57	0.45	0.29	0.68
16	シクロペンタン	9.13	70	0.12	0.061	2.39	44	n-プロピルベンゼン	27.07	91	1.1	0.16	2.03
17	3-メチルペンタン	9.24	57	0.36	0.044	1.80	45	m-エチルトルエン	27.30	105	1.6	0.22	7.39 ^{注2)}
18	2-メチル-1-ペンテン	9.70	69	0.11	0.13	5.26	46	p-エチルトルエン	27.30	105			
19	n-ヘキサン	9.85	57	0.44	0.10	1.24	47	β -ピネン	27.45	93	0.0049	1.1	3.52
20	2,4-ジメチルペンタン	10.97	57	0.52	0.053	1.55	48	1,3,5-トリメチルベンゼン	27.45	105	0.73	0.14	11.76
21	メチルシクロペンタン	11.56	56	0.57	0.0083	2.19	49	o-エチルトルエン	27.97	105	0.80	0.14	5.59
22	2-メチルヘキサン	12.76	85	0.29	0.032	1.19	50	1,2,4-トリメチルベンゼン	28.27	105	0.65	0.18	8.87
23	2,3-ジメチルペンタン	13.02	56	0.50	0.068	1.34	51	n-ウンデカン	29.23	57	0.44	0.19	0.61
24	3-メチルヘキサン	13.26	70	0.29	0.061	1.61	52	1,2,3-トリメチルベンゼン	29.27	105	0.69	0.091	11.97
25	シクロヘキサン	13.42	84	0.36	0.047	1.25	53	m-ジエチルベンゼン	29.49	119	0.41	0.17	7.10
26	2,2,4-トリメチルペンタン	13.80	57	1.3	0.016	1.26	54	p-ジエチルベンゼン	29.67	119	0.39	0.091	4.43
27	n-ヘプタン	14.48	71	0.26	0.031	1.07	IS	トルエン-d8	20.03	98			
28	ベンゼン	14.84	78	0.82	0.071	0.72							

注1) MIR(Maximum Incremental Reactivity)値は、各化合物が生成しうる最大のオゾン量で、Carterらのカリフォルニア州大気管理局への報告書付属資料⁹⁾の値を用いた。

注2) 個別に定量できなかったため、それぞれのMIR値の平均値を用いた。

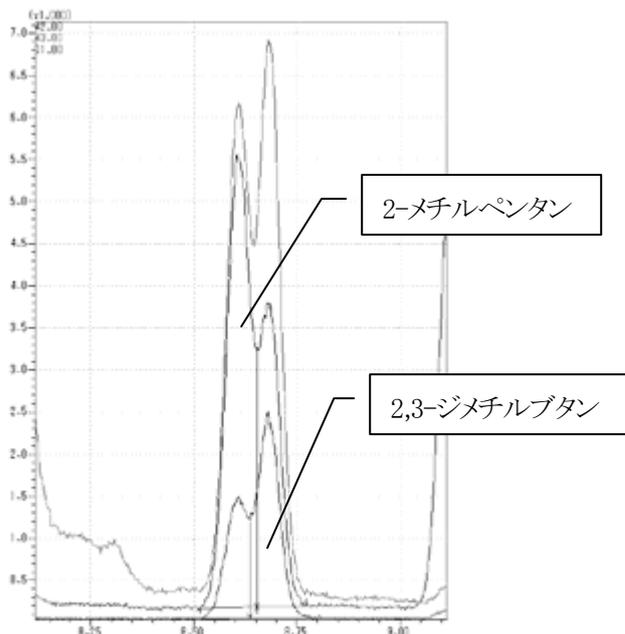


図3 2-メチルペンタンと2,3-ジメチルブタンのピーク

低かったことから、 $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ とかなり高い値となったほかは、 $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下となった。

2 環境大気中の炭化水素類濃度測定結果

各地点の環境大気中の炭化水素類濃度の推移を図4に、平均値の成分構成比を図5に示す。

(1) 坂出市役所局の特徴と結果

調査地点の近くに工業地帯があり、交通量の多い幹線道路からも近い。

環境大気中の炭化水素類濃度は、エチルベンゼン、キシレンが多く、その比率はほぼ一定であった。

(2) 丸亀市役所局の特徴と結果

調査地点の近くに工業地帯があり、交通量の多い幹線道路に隣接している。また、周辺には丸亀城跡など緑地がある。

環境大気中の炭化水素類濃度は、エチルベンゼンやキシレン及びトルエンが多く、 β -ピネンもやや高かった。化合物の濃度は概ね一定の比率で推移しているようであったが、トルエンの濃度はやや不規則に変動しているようであった。

(3) 直島町役場局の特徴と結果

調査地点は瀬戸内海の島嶼部にあり、同島内に工業地帯があるが、山に隔てられており周囲には山林がある。

環境大気中の炭化水素類濃度は、 β -ピネンの濃度が比較的高く、次いでトルエンの順であったが、全体として低濃度だった。これは、近くに炭化水素類の発生源となる施設がほとんどないためではないかと思われる。

(4) 瀬居島局の特徴と結果

調査地点の近くに工業地帯があり、背後に山林がある。環境大気中の炭化水素類濃度は、坂出市役所局と組成

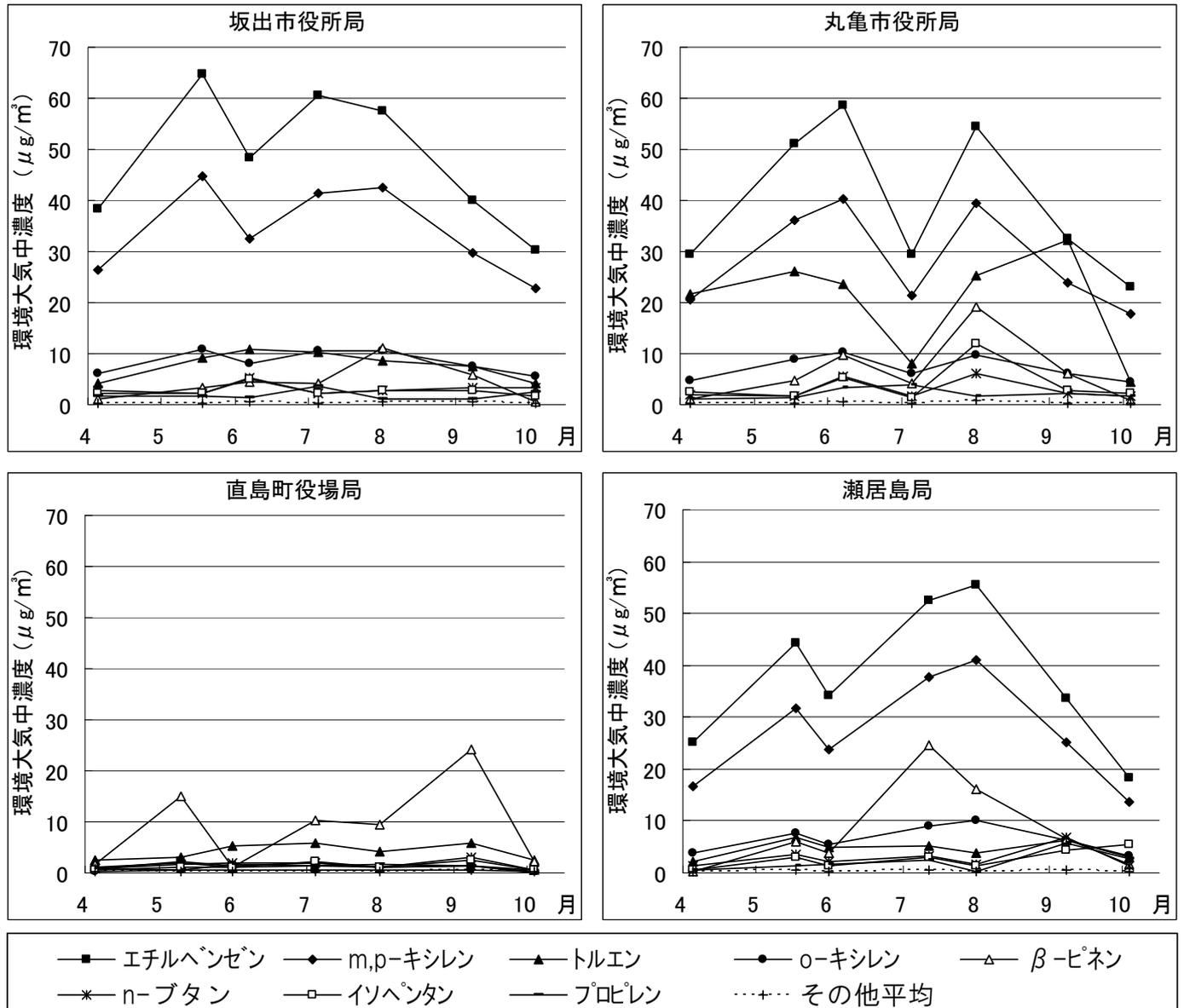


図4 各地点の環境大気中の炭化水素類濃度の推移

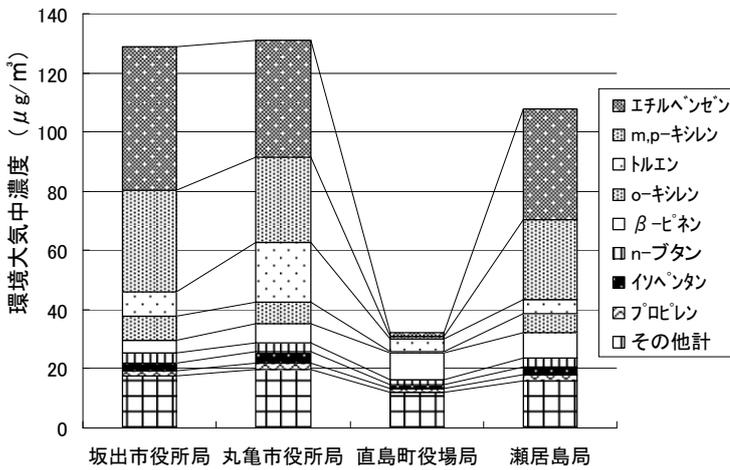


図5 各調査地点の成分構成

比が似通っていたが、坂出市役所局より β-ピネン濃度が高かった。

(5) 全体の傾向について

今回の調査地点の環境大気試料中の炭化水素類成分比率には地域差が見られたが、どの地点でも主要な成分はトルエン、エチルベンゼン、キシレン、β-ピネン、イソペンタン、n-ブタンで、これらの物質で調査対象成分の7割を占めていた。

光化学オキシダント生成への寄与程度を比較するため、MIR 値⁹⁾を乗じて得た光化学オキシダント生成能を図6に示す。

キシレン、トルエン、エチルベンゼン、β-ピネンは元々の濃度割合が高く、MIR 値も大きいことから、光化学オキシダント生成に大きな影響があると予想された。また、イソペンタン、n-ブタンは、濃度は高いがMIR 値が低く、光化学オキシダント濃度上昇への影響は小さいと予想された。一方、プロピレンについてはこれらの物質に比べて環境大気中の濃度は低い、MIR 値が高いためイソペ

ンタンやn-ブタンより大きな影響が予想された。光化学オキシダント生成への影響ということでは、キシレン、トルエン、エチルベンゼン、β-ピネン、プロピレンの5物質で全体の8割を占めていた。

3 環境大気中の炭化水素類濃度と大気常時監視局の自動測定値との関係

坂出市役所局と丸亀市役所局の大気常時監視自動測定装置による光化学オキシダント濃度と、各物質のMIR 値で重み付けした炭化水素類の光化学オキシダント生成能との関係を図7に示す。

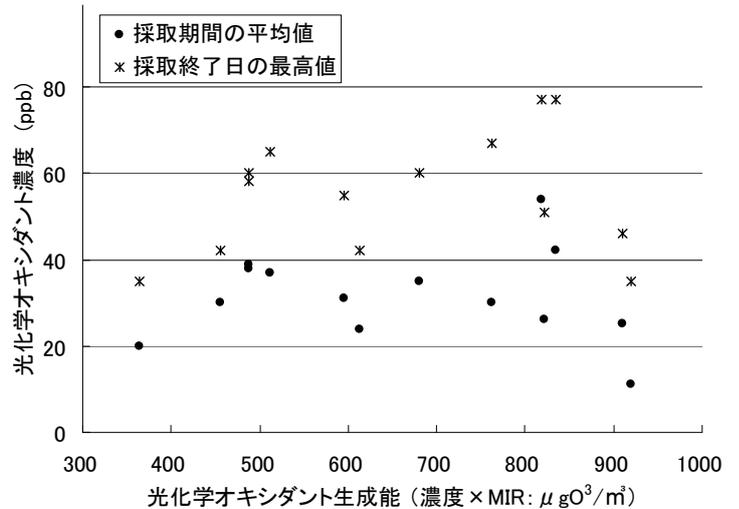


図7 光化学オキシダント濃度と光化学オキシダント生成能の関係

光化学オキシダント生成能と、自動測定による光化学オキシダント濃度の間には明確な関係性が見られなかった。今回は調査点数が少なく、窒素酸化物濃度や気象条件を揃えて比較できなかったことから、今後さらなるデータの蓄積が必要である。

自動測定による非メタン炭化水素(以下NMHCと記す。)の濃度は炭素濃度として計測されていることから、炭化水素類濃度に炭素含有量比を乗じて求めた炭素濃度として比較した。結果を図8に示す。弱いながらも正の相関が見られた。

IV 考察

1 分析方法について

2-メチルペンタンと2,3-ジメチルブタンについてはクロマトグラムで十分な分離が得られなかったが、その他の物質については定量的な評価が可能と考えられた。

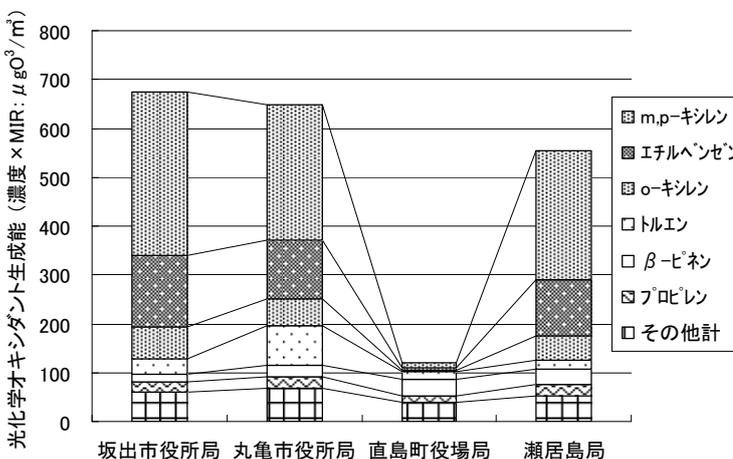


図6 MIR 値で重み付けした場合の成分構成

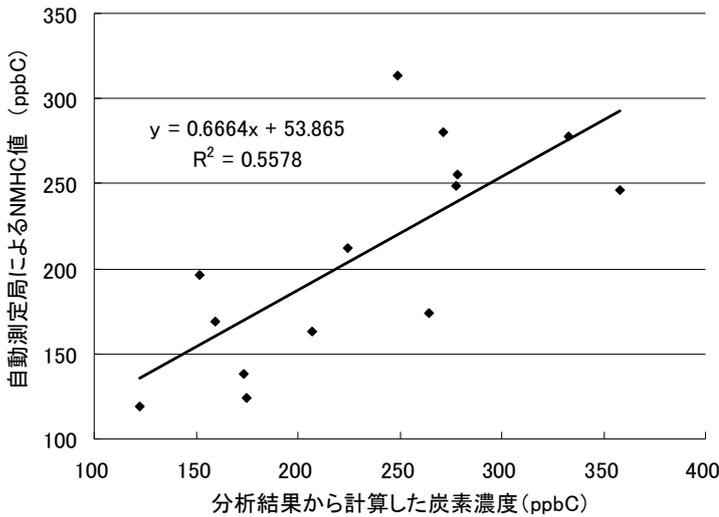


図8 炭化水素類の濃度と非メタン炭化水素濃度の関係

環境大気試料の分析結果では、2-メチルペンタンと2,3-ジメチルブタンの濃度は低く、MIR 値による重み付けをした場合、調査対象成分の構成比率は1%未満であり、現時点では定量精度が低いことによる影響はほとんどないと考えられる。

β-ピネンについては、今回の調査ではほとんどの期間において、濃度が定量下限値よりも高かったことから、感度が低かったことによる影響は小さいと考えられた。ただし、MIR 値も3.52とやや高く定量下限値に近い濃度でも比較的影響が大きいことと、地域によっては主要な成分となっていることから、今後定量精度の向上が望まれる。

2 環境大気中の炭化水素類濃度測定結果について

各調査地点の主要な成分に特徴が見られた。このことから、それぞれの地点の測定値とPRTR データとあわせて評価することで、発生源対策を検討できるものと考えられる。

エチルベンゼンやキシレンは揮発しやすくなるためか、気温が高い時期に高まる傾向が見られ、植物に由来するようなβ-ピネンも植物の生育が活発になる夏季に濃度が高まっているようであった。丸亀市役所局でトルエンの濃度が比較的高かったことについて、PRTR データ等から推察すると、周辺地域で大気への放出量が多い事業場が多数存在することによる影響と考えられる。

3 環境大気中の炭化水素類濃度と大気常時監視局の自動測定値との関係について

今回は調査点数が少なかったことや窒素酸化物濃度があまり高くなかったこともあり、環境大気中の炭化水素類濃度と光化学オキシダント濃度との関係性は十分確認できず、炭化水素類によって光化学オキシダントの濃度上昇がどの程度助長されているかは評価できなかった。

また、炭化水素類濃度とNMHC 濃度には相関が見られたので、今回測定した物質がNMHC の主要な成分であると考えられる。

V まとめ

各調査地点の環境大気試料の分析結果に光化学オキシダント生成能を加味して評価した結果、キシレン、トルエン、エチルベンゼン、プロピレン、β-ピネンで、調査対象物質の8割の要因を占めていた。ただし、季節変動や日変動等については調査点数不足のため評価できなかった。

今回の調査結果だけでは炭化水素類による光化学オキシダント濃度上昇の助長作用は確認できなかったが、気象条件等をそろえた比較まではできていないため、今後さらなるデータの蓄積が必要である。

本県の光化学オキシダント濃度は、春から初夏にかけての期間と秋に高く、盛夏には低い傾向がある。また、NOx やNMHC の削減が進んでいるにも関わらず環境基準が達成できていない。これは、ローカルな光化学オキシダント生成が減少しても越境輸送による影響が大きくなりつつあることを示している。⁴⁾

今後、東南アジアを含めた広域的な改善が進まない場合は、全国的な光化学オキシダントの漸減は困難である事も考えられるが、炭化水素類については越境輸送の影響は小さく、ローカルな排出源による寄与が大きいといった報告もあり³⁾、光化学オキシダントの局地的な濃度上昇を未然に防止するためには、発生源の特定や効率的な削減の手がかりとして、炭化水素類の組成や濃度を調査することが有効と考えられる。

また、今回は本県の既存の装置で一斉分析が可能な炭化水素類を対象として調査したが、含酸素有機化合物や塩化物、ニトロ化合物にも光化学オキシダント濃度上昇への寄与率が高い物質もあるため、将来的にはこうした化合物についても分析方法の検討が必要と思われる。

謝辞

今回の調査にあたっては、東京都環境科学研究所及び新潟県保健環境科学研究所の方々から分析装置の設定条件等の情報を提供いただいた。ここに記して謝意を表す。

文献

- 1) 木下輝昭, 石井康一郎, 上野広行, 芳住登紀子: 東京都における環境大気中の炭化水素成分について, 東京都環境科学研究所年報, 59-64, (2004)
- 2) 旗本尚樹, 村山等, 丸山隆雄, 高橋雅昭: オキシダント生成に影響する炭化水素類の測定, 新潟県保健環境科学研究所年報, 23, 82-85, (2008)
- 3) 倉田学児, 柳千絵, 松岡譲: 光化学オキシダント汚染への東アジアからの越境輸送とローカル排出源の影響の解析, 環境システム計測制御学会, 13 (2・3), 241-244, (2008)
- 4) 大原利眞, 広域大気汚染研究をめぐる最近の状況と今後の展望, 日中環境産業, 48 (9), 29-35 (2012)
- 5) 大原利眞, 日本における光化学オキシダント等の挙動解明に関する研究, 2007, 国立環境研究所研究報告第195号
- 6) 東京都光化学オキシダント対策検討会: 光化学オキシダント対策検討会報告, 2005
- 7) 香川県環境森林部: 平成23年度香川県環境白書, 2012, 3
- 8) 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月改訂), 2011, 3
- 9) William P. L. Carter, THE SAPRC-99 CHEMICAL MECHANISM AND UPDATED VOC REACTIVITY SCALES Revised, 2003, FINAL APPROVAL on September 2, 2010 and regulation became effective on October 2, 2010.

Abstract

We selected 54 hydrocarbons that could be analysed simultaneously, from the group of hydrocarbons that are thought to contribute to an increased concentration of photochemical oxidants. We investigated whether it would be possible to analyse the hydrocarbons using existing apparatus in Kagawa prefecture. When we analysed a standard substance that contained 54 hydrocarbons using apparatus in Kagawa, via the Kinoshita et al. Hatamoto et al. methods, we confirmed that it was also possible to analyse a fixed quantity of all the materials, except for a few.

We surveyed the concentration of hydrocarbons in Kagawa prefecture's environmental atmosphere, we found the main components to be Toluene, Ethylbenzene, Xylene, beta-Pinene, iso-Pentane and *n*-Butane but there were regional differences and seasonal changes. We assigned weight to the oxidant generation potential of the hydrocarbons in order to compare the rate at which each hydrocarbon contributes to the generation of photochemical oxidants (Maximum incremental reactivity value). We found that Xylene, Toluene, Ethylbenzene, Propylene and beta-Pinene had a large impact. However, the relationship between the oxidant generation potential of hydrocarbons and oxidant concentration in the air is still not clearly determined because the size of our investigation was limited. Further data accumulation will be necessary.

Keywords: photochemical hydrocarbon