

9. 自動測定機による炭化水素濃度について

植山 洋一 石田 幸洋 岡島 一雄 安井 新

I 緒 言

環境大気中の炭化水素、とりわけ非メタン炭化水素は、窒素酸化物と共に光化学オキシダントの原因物質としてあげられ、各地で観測が続けられている。国では昭和51年に「光化学オキシダント生成防止のための大気中炭化水素濃度の指針」として、「光化学オキシダントの日最高1時間値0.06 ppmに対応する午前6時から9時までの非メタン炭化水素の3時間平均値は、0.20 ppm Cから0.31 ppm Cの範囲にある。」としている。

本県における環境大気中炭化水素の自動測定は、昭和51年に開始し、現在10ヶ所の常時監視局にて測定を行なっている。今回、炭化水素と光化学オキシダントの関係把握の予備的な作業の一つとして、メタン・非メタン炭化水素濃度の時系列変動、季節変動等を取りまとめたので、その結果について報告する。

II 調査方法

1. 調査地点

常時監視局10局

一般環境大気測定局：三国、丸岡、坂井、福井、センター、鯖江、敦賀

自動車排出ガス測定局：福井、鯖江、敦賀

以下測定局を示す場合、一般環境大気測定局を一般局、自動車排出ガス測定局を自排局と略する。また一般局の場合局名のみ、自排局の場合局名の前に「自排」を付けることにする。

測定局の概略を表-1に示す。

表-1 測定局の概略

区別	地区	局名	データ採用年月	周囲の状況/近くの道路からの距離/最も近い局からの直線距離
一般局	坂井	三国	1978・4	畑・学校/150 m(国道)/8 Km(坂井局)
		丸岡	1977・4	学校・田・市街地/400 m(国道)/5 Km(坂井局)
		坂井	1977・4	田・学校/500 m(県道)/5 Km(丸岡局)
	福井	福井	1977・4	市街地/200 m(交差点)/1.2 Km(自排福井局)
		センター	1977・4	田/600 m(県道)/3.5 Km(自排福井局), 4 Km(福井局)
	南越前	鯖江	1978・4	田・市街地/300 m(国道)/0.5 Km(自排鯖江局)
自排局	敦賀	敦賀	1977・4	市街地/100 m(県道)/1.0 Km(自排敦賀局)
		福井	1976・1	市街地/(交差点のかど)
		鯖江	1977・4	田・市街地/(国道のわき)
		敦賀	1977・4	市街地/(国道のわき)

2. 調査期間

1977年4月から1979年3月までの2年間

3. 自動測定機および測定法の概要

(1) 自動測定機

柳本製作所製 非メタン炭化水素自動測定装置 AG-201型(直接法)

(2) 測定法の概要

10分毎に試料大気を採取し、カラムによって酸素・メタン・非メタン炭化水素に分離する。つづいて水素炎イオン化検出器(FID)に、最初に溶出するメタンはそのまま導入し、非メタン炭化水素はカラムをバックフラッシュ(逆洗)して導入し、それぞれの濃度を測定する。このようにして得られた瞬時値6個は平均計に入力され、1時間平均値として記録計に出力される。

感度調整はメタンの標準ガスを用いて行ない、濃度をメタン換算(単位 ppmC)にて表示する。

Ⅱ 調査結果と考察

1. 非メタン炭化水素

(1) 平均値

図-1に2年間の月間平均値をプロットしたグラフを示す。また表-2に非メタン炭化水素濃度および自排局における走行台数の季間平均値および時刻別季間平均値の変動範囲を示す。

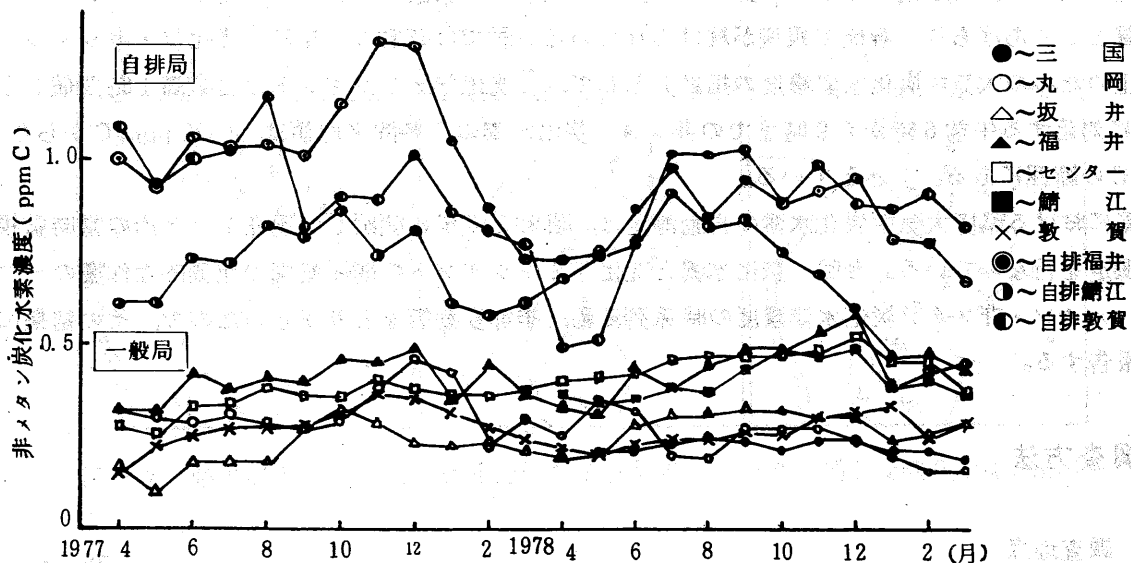


図-1 非メタン炭化水素濃度の経月変化(月間平均値)

表-2 非メタン炭化水素濃度および自排局における走行台数の
季間平均値、および時刻別季間平均値の変動範囲(1978年度)

単位：非メタン炭化水素 ppm C

項目	区別	局名	春(4・5月)		夏(6・7・8月)		秋(9・10・11月)		冬(12・1・2月)	
非メタン炭化水素	一般局	三国	0.20	0.17~0.24(0.07)	0.23	0.20~0.25(0.05)	0.23	0.16~0.27(0.11)	0.22	0.18~0.27(0.09)
		丸岡	0.30	0.27~0.33(0.06)	0.23	0.19~0.30(0.11)	0.26	0.22~0.39(0.17)	0.20	0.15~0.29(0.14)
		坂井	0.20	0.16~0.23(0.07)	0.30	0.22~0.37(0.15)	0.31	0.22~0.41(0.19)	0.27	0.21~0.35(0.14)
		福井	0.32	0.24~0.46(0.22)	0.42	0.32~0.55(0.23)	0.50	0.37~0.80(0.43)	0.51	0.38~0.75(0.37)
		センター	0.40	0.37~0.45(0.08)	0.45	0.40~0.53(0.13)	0.48	0.40~0.55(0.15)	0.47	0.42~0.55(0.13)
		鯖江	0.35	0.28~0.45(0.17)	0.37	0.29~0.45(0.16)	0.46	0.34~0.66(0.32)	0.42	0.31~0.59(0.28)
		敦賀	0.21	0.17~0.28(0.11)	0.24	0.20~0.32(0.12)	0.27	0.17~0.45(0.28)	0.30	0.23~0.54(0.31)
自排局		自排福井	0.74	0.49~1.12(0.63)	0.90	0.63~1.19(0.56)	0.92	0.54~1.53(0.99)	0.84	0.37~1.49(1.12)
		自排鯖江	0.71	0.44~1.08(0.64)	0.84	0.57~1.16(0.59)	0.76	0.38~1.37(0.99)	0.48	0.17~0.83(0.71)
		自排敦賀	0.50	0.22~0.89(0.67)	0.94	0.53~1.40(0.87)	0.97	0.51~1.57(1.06)	0.88	0.43~1.44(1.01)
走行台数	自排局	自排福井	751	39~1,509(1,470)	795	44~1,631(1,587)	764	37~1,597(1,560)	723	30~1,490(1,460)
		自排鯖江	637	184~1,110(926)	651	193~1,151(958)	644	177~1,163(986)	593	152~1,058(906)
		自排敦賀	570	229~838(609)	595	282~812(530)	568	234~825(591)	535	185~825(640)

月間平均値の変動は一般局で0.1(坂井局 1977年5月)~0.6(福井局 1978年12月) ppm C, 自排局で0.4(自排鯖江局 1978年1月)~1.3(自排福井局 1977年11月) ppm Cであった。2年間の平均値では、一般局で0.2~0.4 ppm C, 自排局で0.7~0.9 ppm Cであった。

季間平均値でみると、福井、鯖江、敦賀の一般局では秋・冬季に高くなる傾向が認められたが、三国、丸岡、坂井、センターの一般局では同様の傾向は認められなかった。

一方自排局では走行台数の季間平均値が冬季にやや少なく、他の季節はほぼ一定であるのに対し、非メタン炭化水素濃度はむしろ夏・秋季に高くなる傾向を示した。

気象条件との関係では、風速が小さい程やや高い濃度を示すが、風向との関係ではいずれの局でも特に明瞭な傾向は認められなかった。

次に日変化について調べた。

1) ピークの明瞭さ

時刻別月間平均値ではおおよそ9時および19～20時の2個の濃度のピークをもつグラフが得られるが、このピークの明瞭さは季節、測定局によって差がみられた。

季節別では表-2からわかるように多くの測定局で秋・冬季に日間の濃度変動が大きく、ピークは他の季節に比べて明瞭であった。一方局別では三国、丸岡、坂井、センターの各局が、他の測定局に比べ日間の濃度変動が小さく、ピークは明瞭ではなかった。これらの測定局の位置が主要道路から離れているために移動発生源の影響が直接表われないと思われる。

表-3 非メタン炭化水素の日変化

型	現われた局・季節
—	三国(春、夏、冬)
—	坂井側、センター(春、夏)
—	三国側、鯖江側
—	丸岡側、坂井側
—	鯖江(春、秋)
—	福井側
—	自排鯖江側
—	鯖江側
—	敦賀側
—	福井(春、秋)
—	敦賀側、自排鯖江
—	センター(秋、冬)
—	丸岡(秋、冬)、福井側
—	自排福井側
—	自排敦賀
—	自排福井(春)
—	敦賀(春、冬)
—	自排福井側
—	自排福井側

注) はば年中現われた局については季節を示さない。

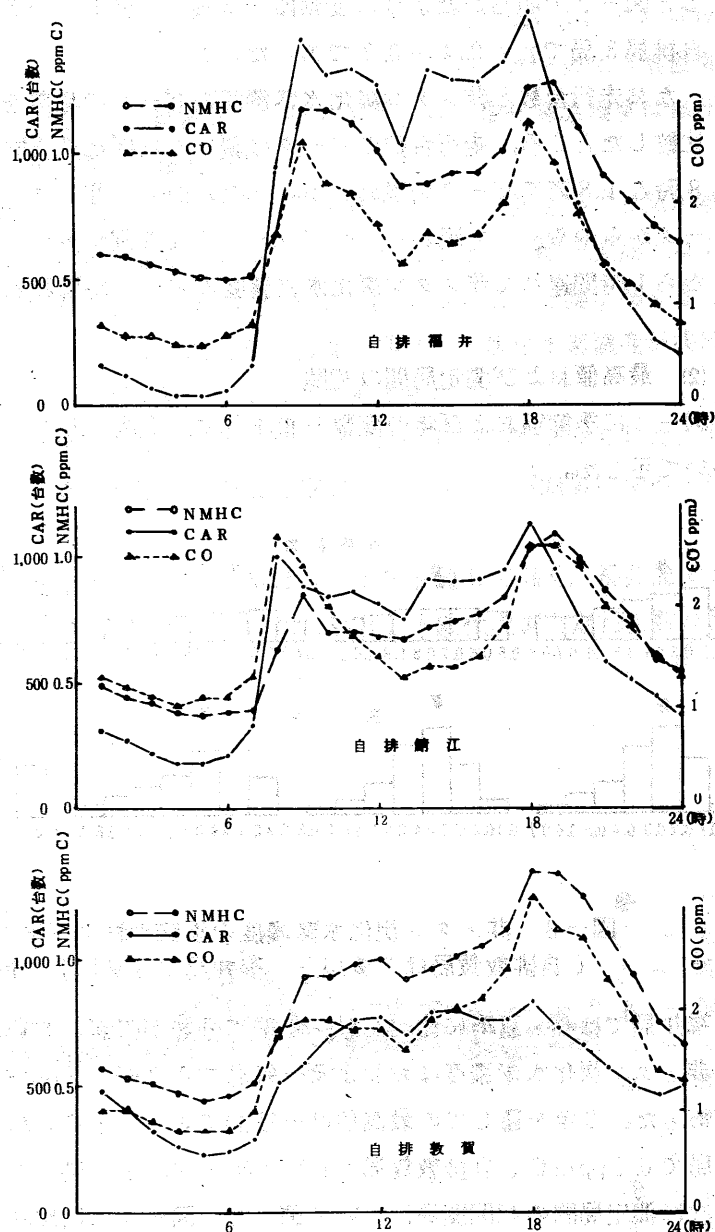


図-2 自排局における非メタン炭化水素、一酸化炭素および走行台数の日変化(1978年度)

2) ピークの型

表-3に比較的多く現われた日変化の型を、測定局および季節と共に示す。ほぼ1年を通してピークが明瞭に認められる福井、鯖江、敦賀の一般局および自排局について検討したところ、

a. 夕方のピークの方が、敦賀、自排福井局では秋季に、福井、自排鯖江、自排敦賀局では季節を問わず、それぞれ高い。

b. 自排敦賀局では、昼間濃度が下がらない場合が多い。

c. ピークの時刻は多くは9時および19～20時であるが、秋・冬季に夕方のピークがやや早くなることがある。(福井、敦賀、自排鯖江局)

3) 走行台数の日変化との関係

走行台数を測定している自排局について、走行台数と非メタン炭化水素濃度の日変化を比較すると図-2で明らかなように変動傾向は良く一致している。(月別の相関係数を求めたところ、自排局3局で $r=0.4\sim0.7$ であった。)

なお走行台数と非メタン炭化水素濃度のピークの時刻を自排福井、自排鯖江局について月別に比較したところ、走行台数のピークは鋭い(ほぼ毎月自排福井局は9時と18時、自排鯖江局は8時と18時にピークが現われる。)のに対し、非メタン炭化水素濃度のピークは走行台数のピークからやや遅れて現われかつブロードになる例が多かった。自排鯖江局では走行台数のピークから1時間遅れて非メタン炭化水素濃度のピークが現われる例がほとんどであった。

(2) 最高値および測定局間の相関

図-3に季節別および年の度数分布を示す。(例として1978年度の自排敦賀局および福井局について示した。)

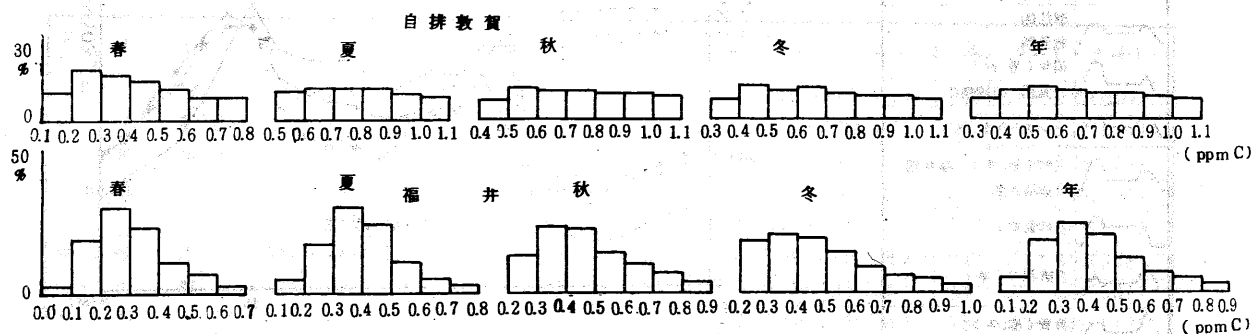


図-3 非メタン炭化水素濃度の季節別および年の度数分布(1978年度)

(自排敦賀局は7%以上、福井局は3%以上の度数分布をもつ濃度について示した。)

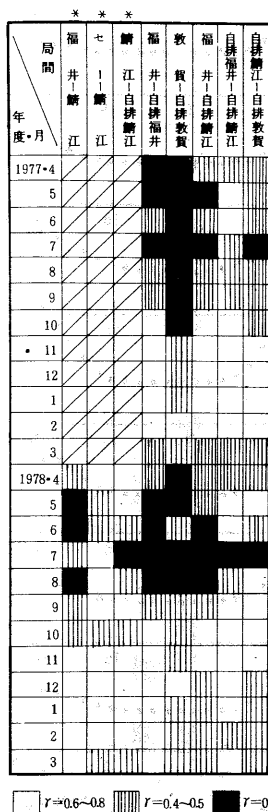
福井局では春・夏季に比べ、秋・冬季に分布が広がっていることが知られる。

非メタン炭化水素濃度はおおそ一般局で $0.0\sim1.3\text{ ppm C}$ 、自排局で $0.1\sim2.3\text{ ppm C}$ の範囲にあった。2年を通しての最高値は一般局で 4.0 ppm C (鯖江局 1978年10月、19時)、自排局で 6.2 ppm C (自排敦賀局 1979年1月、12時)であった。

次に測定局間の相関関係について調べた。図-4に比較的高かった局間について示す。

季節別でみると、これらの局間を含めて多くの局間で秋・冬季に相関が高くなる傾向がみられた。これは先に述べたように、多くの測定局で同時に秋・冬季に日間の濃度変動が大きくなることが一因と思われる。

図-4 非メタン炭化水素についての測定局間の相関
(※については1978年度のみ)



(3) 非メタン炭化水素と他の大気汚染物質との相関

非メタン炭化水素と一酸化窒素および二酸化窒素との相関係数を表-4に示す。

表-4 非メタン炭化水素と一酸化窒素、二酸化窒素との相関(1978年度)

局	三	国	丸	岡	坂	井	電	井	セン	ター	解	江	教	賀	自排	福	井	自排	鯖	江	自排	教	賀
月	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO
4	0.6	0.8	0.7	0.7	0.4	0.7	0.6	0.7	0.6	0.7	0.6	0.8	0.6	0.7	0.9	0.8	0.2	0.4	0.3	0.5			
5	0.3	0.6	0.3	0.1	0.4	0.7	0.4	0.5	0.6	0.6	0.5	0.7	0.6	0.7	0.8	0.8	0.3	0.5	0.4	0.6			
6	0.2	0.6	0.3	0.4	0.3	0.7	0.4	0.3	0.5	0.6	0.6	0.7	0.6	0.7	0.8	0.8	0.7	0.3	0.4	0.3	0.4		
7	0	0.7	0.3	0.7	0.5	0.8	0.6	0.6	0.4	0.6	0.4	0.7	0.3	0.6	0.8	0.7	0.2	0.3	0.1	0.5			
8	0	0.6	0.3	0.5	0.5	0.8	0.4	0.5	0.4	0.7	0.4	0.8	0.4	0.6	0.9	0.7	0.2	0.5	0	0.5			
9	0.1	0.6	0.7	0.7	0.7	0.8	0.5	0.7	0.6	0.8	0.6	0.8	0.5	0.4	0.9	0.3	0.3	0.5	0.3	0.4			
10	0.3	0.7	0.7	0.8	0.6	0.7	0.8	0.8	0.6	0.7	0.7	0.5	0.7	0.8	0.8	0.6	0.2	0.6	0.3	0.4			
11	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.9	0.8	0.9	0.7	0.5	0.6	0.4	0.4			
12	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.9	0.7	0.8	0.7	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.1			
1	0.8	0.9	0.7	0.7	0.8	0.9	0.9	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	0.8	0.7	0.9	0.8	0.6	0.5	0.5	0.4			
2	0.6	0.7	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	0.7	0.8	0.8	0.9	0.8	0.9	0.8	0.8	0.4	0.5	0.5	0.6	0.4			
3	0.6	0.8	0.5	0.8	0.6	0.8	0.8	0.8	0.4	0.5	0.7	0.8	0.7	0.6	0.8	0.5	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5		

一酸化窒素に対する相関は自排福井局で最も高く($r=0.8\sim0.9$), 次いで福井, 鯖江局($r=0.4\sim0.9$), 敦賀局($r=0.3\sim0.9$)の順であった。自排鯖江, 自排敦賀局では自排福井局と比較すると, かなり相関は低い, これは夜間非メタン炭化水素濃度は

下降するのに対し, 自排鯖江, 自排敦賀局では一酸化窒素濃度はほぼ年中むしろ夜間上昇する傾向があるからであろう。

一方季節別でみると, 自排福井局を除くすべての測定局で相関が秋・冬季に高く, 夏季に低くなる傾向がみられた。たとえば三国局では7, 8月には全く相関が無かったが, 11, 12, 1月にはかなり相関が高くなっている。この原因として一酸化窒素濃度, 非メタン炭化水素濃度が共に,

秋・冬季に日間変動が大きく, 朝, 夕のピークが明瞭になることが考えられる。

二酸化窒素に対する相関では, 三国, 坂井局において他の測定局に比べ高い相関がみられた。(それぞれ $r=0.6\sim0.9$, $0.7\sim0.9$) 季節的な変化は一酸化窒素に対する相関程顕著にはみられなかった。

一酸化炭素(福井局, 自排局において測定)に対する相関はほぼ1年を通して高く, 福井局で $r=0.2\sim0.8$, 自排局で $r=0.6\sim0.9$ であった。(なお自排局における一酸化炭素と走行台数の相関係数は $r=0.2\sim0.7$ であった。図-2参照)

2. メ タ ン

(1) 平 均 値

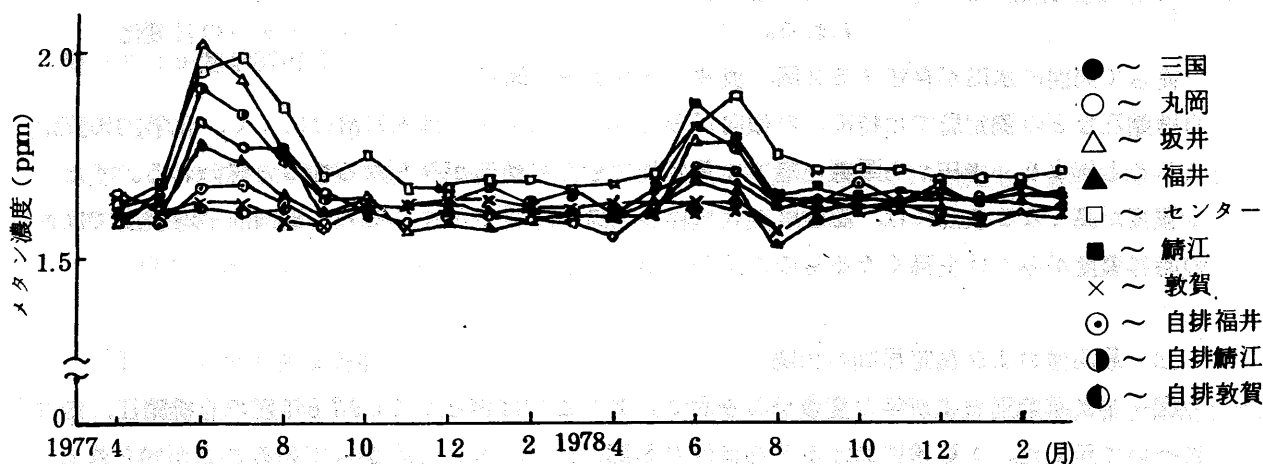


図-5 メタン濃度の経月変化(月間平均値)

図-5に2年間の月間平均値をプロットしたグラフを示す。2年間の平均値は各局共1.6～1.7 ppmの間にあった。

季節別にみると多くの測定局において、夏季に濃度が高くなり他の季節はほぼ一定の値を示している。特に、丸岡、坂井、センター、鯖江、自排鯖江の各局はこの傾向が強い。変動率でもやはり同じように夏季に大きくなる傾向を示した。

図-6はセンター局におけるメタン濃度の月別の日変化を示したものであるが、他の局についてもほぼ同様の型を示すため、代表例としてここでは示した。図から明らかなように6、7、8月の夜間に特に高い値を示す点が特徴的である。

この夜間濃度が高くなる傾向が明瞭に認められるのは、主として夏季においてであり、特にセンター局は秋季にまでおよぶ（ただし敦賀、自排敦賀局ではこの傾向は極めて小さい。）。濃度の高い時間帯は夜22、23時から朝6、7時の間の場合が多いが、時には夜1時頃から高くなる場合もみられる。変動率が夏季に大きくなるのは、この夏季の夜間に濃度が高くなるためであろう。また気象条件との関係では、風速が小さくなる程濃度が高くなる傾向がみられ、夏季には特にその傾向が明瞭であった。風向別の平均濃度では南風の場合がやや高い。

一方文献²⁾によれば、①水田などでは多量の有機物の存在により、嫌氣的となりメタン発酵がおこる。②メタン生成速度は水田、畑、森林の地域で比較すると水田において最も大きく、畑ではその1/200、森林ではその1/1,000である。③水分が多く、高温の場合に最も嫌氣的な雰囲気となる。

表-5 気象データ（気温・降水量は福井地方気象台調べ）

月	平均気温 (°C)		降水量 (mm)		相対湿度が80%以上の時間帯 (センター局)
	1977	1978	1977	1978	
5	17.3	18.0	84.0	120.5	22時～6時
6	21.1	22.5	173.0	254.0	21時～7時
7	26.1	27.8	116.5	40.0	20時～6時
8	25.0	27.9	169.5	66.5	20時～6時
9	23.2	22.6	68.5	111.5	19時～8時

表-5に5月～9月の気温、降水量、湿度のデータについて示したが、水田土壌が高温、多湿の夏季の夜間に特に嫌氣的な雰囲気となるために、メタン生成菌によるメタン発酵が盛んになるものと思われる。

従って周囲に水田が存在する丸岡、坂井、センター、鯖江、自排鯖江などの測定局では特にこの傾向がみられ、一方メタンは水に溶けにくく、化学的に安定であることにより、水田から距離を隔てた測定局でもこの傾向がみられるものと思われる。またメタン濃度が高くなる夜間には、海陸風交代に伴う南風（陸風）が吹くため、風向別平均濃度では南風の時に濃度がみかけ上高くなるものと思われる。

(2) 最高値および測定局間の相関

図-7に季節別および年の度数分布を示す。（ここでは例として1978年度の自排鯖江、坂井局について示した。）夏季における分布は他の季節に比べ、大きく広がっていることが知られる。全局で年間通してみると、メタン濃度はおよそ1.5～1.8 ppmの範囲にあった。最高値は1977年

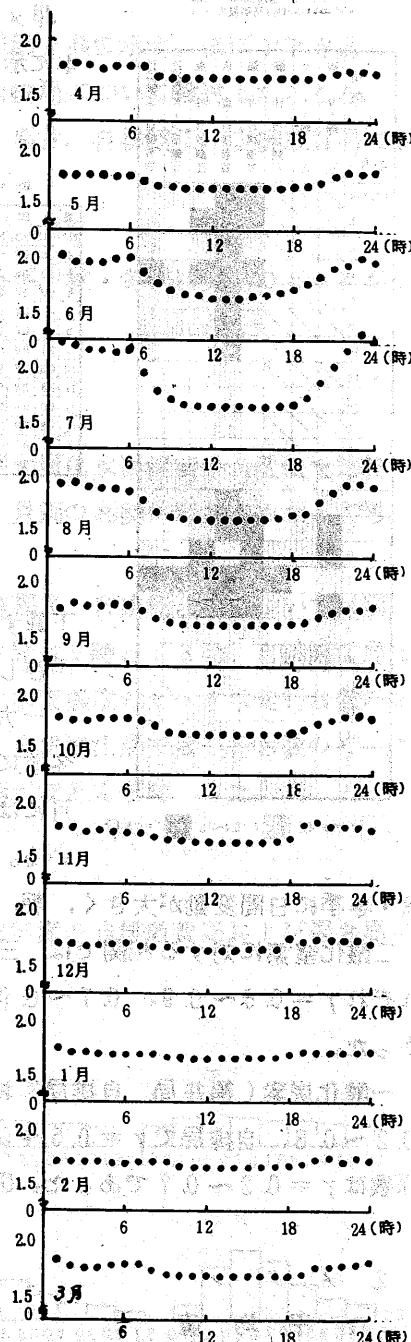


図-6 メタンの日変化
(1978年度センター局)

図-8 メタンについて
の測定局間の相関
(※については
1978年度のみ)
※ ※

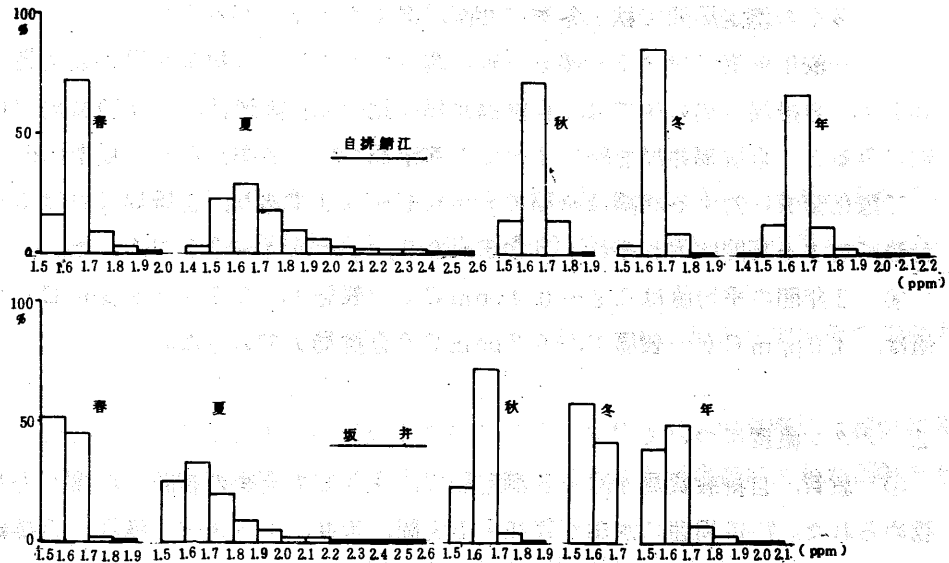
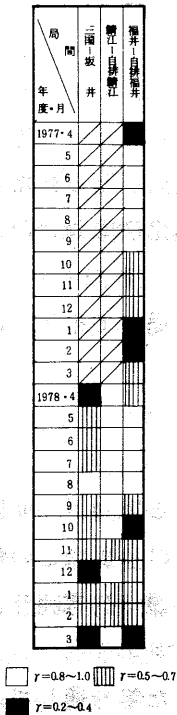


図-7 メタン濃度の季節別および年の度数分布(1978年度)
(1%以上の度数分布をもつ濃度について示した。)

度 5.4 ppm, 1978年度 4.3 ppm でいずれも坂井局において出現した。

(表-6)

次に測定局間の相関関係について調べた。

1時間値について月毎に相関係数を求めたところ、鯖江-自排鯖江局間 ($r = 0.6 \sim 1.0$) が最も高く、次いで福井-自排福井局間 ($r = 0.2 \sim 1.0$) 三国-坂井局間 ($r = 0.2 \sim 0.8$) の順となった。これらの測定局の組み合わせはいずれも2局間の距離が小さく、メタンの濃度変動に影響をおよぼす要因が、同時に発生しやすいためと考えられる。一方季節別でみると、(図-8に前記の局間を例にとり、月別の相関関係を示した。)夏季の相関係数が大きく、先に述べた生物活動による影響を広い範囲で同時に受けている事が推定される。(他の多くの組み合わせでも夏季には相関は高かった。)

表-6 メタン濃度の最高値
出現月および時刻

局	年	1977	1978
三国	最高値	月・時	最高値 月・時
丸岡	3.4注)	7・3	2.77 6・23
坂井	5.4	7・4	4.34 7・24
福井	2.9	7・5.6	2.41 7・1
センター	3.9	7・5	3.36 7・23
鯖江	—	—	3.52 6・4
敦賀	2.3	7・3.56	2.31 7・1
自排福井	2.6	7・5	2.36 10・5
自排鯖江	3.8	6.7・3.5	3.27 6・6
自排敦賀	2.3	12・24	2.16 5・4

注) 1977年8月以前は小数第1位までデータ採用していた。単位: ppm

IV 結 語

県内の10ヶ所の常時監視局において、1977, 1978年度に測定された炭化水素濃度について、その時系列変動、季節変動等の特徴を把握することを試みた。

以下、得られた知見について述べる。

1. 非メタン炭化水素濃度について

- ① 三国, 丸岡, 坂井, センター局では、福井, 鯖江, 敦賀局の一般局および自排局と比較して、日間、季間共に濃度変動は小さい。
- ② 季間平均値では、福井, 鯖江, 敦賀局では秋・冬季に高く、自排局ではやや夏・秋に高い。

- ③ 福井、鯖江、敦賀の一般局および自排局では秋・冬季に日間の濃度変動が大きくなる。
 - ④ 日変化は9時および19～20時に濃度が高くなる型を示す場合が多いが、自排敦賀局では昼間濃度が下がらない型を示す例が多い。
 - ⑤ 自排局において日変化を走行台数と比較したところ、変動傾向は良く一致した。
 - ⑥ 多くの測定局間で秋・冬季に相関が高くなる傾向がみられた。
 - ⑦ 一酸化窒素に対する相関を月別に調べたところ、自排福井局が最も高かった。 $(r = 0.8 \sim 0.9)$ 、自排局3局の中では、自排福井局に比べて自排鯖江、自排敦賀局では低かった。一方季節別にみると、自排福井局を除くすべての測定局で秋・冬季に高く、夏季に低い傾向がみられた。
- 二酸化窒素に対する相関は全局で $r = 0.1 \sim 0.9$ であり、自排局における一酸化炭素および走行台数に対する相関はそれぞれ $r = 0.6 \sim 0.9$ 、 $r = 0.4 \sim 0.7$ であった。
- ⑧ 2年間の平均値は0.2～0.4 ppm C (一般局)、0.7～0.9 ppm C (自排局)であり、最高値は、4.0 ppm C (一般局)、6.2 ppm C (自排局)であった。

2. メタン濃度について

- ① 敦賀、自排敦賀局を除く各測定局で、主として夏季の夜間に濃度が上昇する傾向が、明瞭に認められた。特に周囲に水田が存在する丸岡、坂井、センター、鯖江、自排鯖江の各局でこの傾向が顕著である。これは高温、多湿の夏季の夜間に、他の季節に比して水田土壌が嫌氣的雰囲気になるため、メタン生成菌によるメタン発酵が盛んになることによると思われる。
- ② 局間の相関を季節別にみると、多くの組み合わせで夏季に高くなった。また年を通してみると鯖江—自排鯖江、福井—自排福井、三国—坂井などの局間において相関が高かったが、これらの組み合わせはいずれも2局間の距離が小さく、メタン濃度に影響をおよぼす要因が同時に発生しやすいと考えられる。
- ③ 2年間の平均値は1.6～1.7 ppmであり、最高値は5.4 ppmであった。

参 考 文 献

- 1) 中央公害対策審議会大気部会・炭化水素に係る環境基準専門委員会“光化学オキシダント生成防止のための大気中炭化水素濃度の指針に関する報告 参考資料”(1976・7)
- 2) 依田恭二：生態学研究シリーズ4 森林の生態学、築地書館刊、(1971・6)