

油ガス田地域（新潟）と非油ガス田地域（茨城・群馬）に おける軽質非メタン炭化水素濃度の比較Ⅱ， 1994年～1999年冬季

猪 狩 俊一郎*

(2010年10月4日受付，2011年7月25日受理)

Comparison of atmospheric light nonmethane hydrocarbons from the oil and gas field area in Niigata and areas without oil and gas fields in Ibaraki and Gunma in Japan II, winter in 1994-1999

Shunichiro IGARI*

* Institute for Geo-Resources and Environment,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
Chuodai 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan

Air samples were collected in November and December 1994-1999 from a gas and oil field area (Niigata) and areas of no known oil and gas deposits (Ibaraki and Gunma). The concentration of nonmethane hydrocarbons were measured. The concentration of ethane, ethylene, propane, isobutane and *n*-butane in the samples shows a positive correlation with acetylene regardless of the distance from the natural gas deposits. Automobile emission is considered to be a major source of ethane, ethylene, propane, isobutane and *n*-butane, because acetylene is known to be mainly emitted from automobiles. A few samples collected in the vicinity of natural gas deposits shows high ethane and propane concentrations. This is presumed to be caused by emissions from oil and gas deposits.

Key words: Nonmethane hydrocarbon, Oil field, Natural gas, Atmosphere, Winter, Japan

1. はじめに

大気中の軽質非メタン炭化水素については光化学オキシダントの原料物質であることから，海洋（Rudolph and Ehhalt, 1981; Donahue and Prinn, 1993），都市（Uno *et al.*, 1985; Seinfeld, 1989），郊外（Lonneman *et al.*, 1978），極地（Blake *et al.*, 1992），熱帯域（Zimmerman *et al.*, 1988）等について多くの研究例がある。最近は化学組成に加え，特に

海洋大気中のエタン等非メタン炭化水素の安定炭素同位体比の測定がなされるようになり，非メタン炭化水素の光化学反応による分解の過程が研究されている（Tsunogai *et al.*, 1999; Saito *et al.*, 2002, 2009, 2011; Nara *et al.*, 2007）。

軽質非メタン炭化水素の発生地域としては，陸域が主な発生地域となり，陸域から遠洋に向かって，非メタン炭化水素濃度は減少する（Tsunogai *et al.*, 1999; Saito *et al.*, 2011）。陸域の軽質非メタン炭化水素の発生源としては，自動車排気ガス，バイオマスバーニング，油ガス田からの拡散等多くが知られているが，アセチレンに関しては主として排気ガスとバイオマス

* 産業技術総合研究所地圏資源環境研究部門
〒305-8567 茨城県つくば市東1-1-1 中央第7

バーニング起源と考えられている (Rudolph, 1988)。これらのうち、油ガス田が軽質非メタン炭化水素濃度に及ぼす影響については、報告例はあるものの (Grenda and Goldstein, 1977; Greenberg and Zimmerman, 1984) 多くは知られておらず、日本における測定例はわずかしかない (Igari, 2004)。油ガス田地帯の非メタン炭化水素を測定することにより、油ガス田が大気中の非メタン炭化水素濃度に与える影響を知ることができ、油ガス田付近で非メタン炭化水素濃度の上昇が常時観察されるようであれば、油ガス田の探査に使用できる可能性もある。

可燃性天然ガスの起源は、熱分解起源ガスと微生物起源ガスの2種類に分けられる。熱分解ガスはケロジェンや石油・石炭の分解により生成する。熱分解ガスの主成分はメタンであり、数%のエタン・プロパン・ブタン等飽和非メタン炭化水素を含むことが多いが (Schoell, 1983)、一部の熱分解ガスでは非メタン炭化水素をほとんど含まない例もある (Igari and Sakata, 1989)。一方、微生物起源ガスは二酸化炭素や有機物の微生物による還元により生成し、主成分はメタンであり、非メタン炭化水素をほとんど含まない (Rice and Claypool, 1981)。日本の主要な油ガス田地域である新潟の天然ガスは主として熱分解起源であり、数%の飽和非メタン炭化水素を含む (米谷, 1985; 坂田ほか, 1986; Igari and Sakata, 1988; 早稲田・重川, 1988; 加藤, 1989)。従って、新潟の空気中の飽和非メタン炭化水素濃度は油ガス田からの放出の影響を受けている可能性がある。

Igari (2004) は1995年の5月から6月に油ガス田地域である新潟と非油ガス田地域である茨城・群馬の大気を採取し、試料中の非メタン炭化水素濃度を比較した。その結果、いずれの地域においても自動車などの排気ガスが主要な非メタン炭化水素の起源であるが、油ガス田からの拡散も大気中のエタン・プロパン濃度に局地的に影響を与えている可能性があることを示した。この可能性を確かめるため、今回はさらに1994年から1999年の11月から12月にかけて、新潟・茨城・群馬の大気中非メタン炭化水素濃度の測定を行ったので報告する。

2. 試料および測定法

2.1 試料

試料採取地点と新潟の主要な油ガス田を Fig. 1に示す。新潟からは18試料を、茨城からは8試料を、群馬

からは3試料を採取した (Table 1)。試料は郊外や田園地帯の、公園か、それに類似した場所から採取した。これらのうち6試料は関越自動車道のパーキングエリアから採取したが、駐車場からは、数十 m 離れており、エンジンをかけた状態の自動車は少数であったため、自動車排気ガスの直接的な影響は少ないものと思われる。なお、Igari (2004) の採取地点である No. 8と No. 28については都市の中央部に位置し、直接的に自動車の影響を受ける可能性があるため、今回のデータからは外してある。試料採取時期は1994～1999年の11月から12月にかけてである。1997年については、試料採取は行っていない。また、1998年と1999年には、試料保存時における組成の変化を調べるために、地質調査所室内 (現在の産業技術総合研究所第七事業所) の同一地点・同一時刻において、それぞれ2試料ずつの採取を行った。

試料採取は、地上1.5 m で、ガラス製二口シリンジを用いて行った (猪狩, 1995)。試料容器は450°C で5時間加熱したビール瓶を用いた。栓は120°C で7日間加熱したアズワン社製バイトン栓を用いた。

2.2 非メタン炭化水素測定法

石英砂 (島津製作所製シマライト 60/80 mesh) を充填したステンレス製カラムをデュワー瓶に入れた液体窒素で冷却し、これに400 ml の空気試料を導入し、非メタン炭化水素を濃縮した。その後ステンレス製カラムの温度をデュワー瓶に入れた水により室温まで上昇させることにより、軽質非メタン炭化水素を脱着し、これをガスクロマトグラフ (島津製作所製 14A) へ導入し、測定を行った。分析法の詳細は猪狩 (1995) による。測定成分はエタン・プロパン・イソブタン・*n*-ブタン・エチレン・アセチレンである。測定は試料採取後15日以内に行った。バイトン栓から発生する非メタン炭化水素濃度は測定値と比較して十分に低かった (猪狩, 1997)。また、地質調査所室内において採取した試料については、1998年の場合、試料採取直後と14日後に、1999年の場合、試料採取直後と13日後に測定した。

3. 結 果

1994年～1999年のエタン・プロパン・イソブタン・*n*-ブタン・エチレン・アセチレンの測定結果を Table 1～5に示す。Table 1の94w 13と Table 4の98w 19は測定に失敗したため空欄にした。また、地質調査所室内で採取した試料に関しては、1998年採取

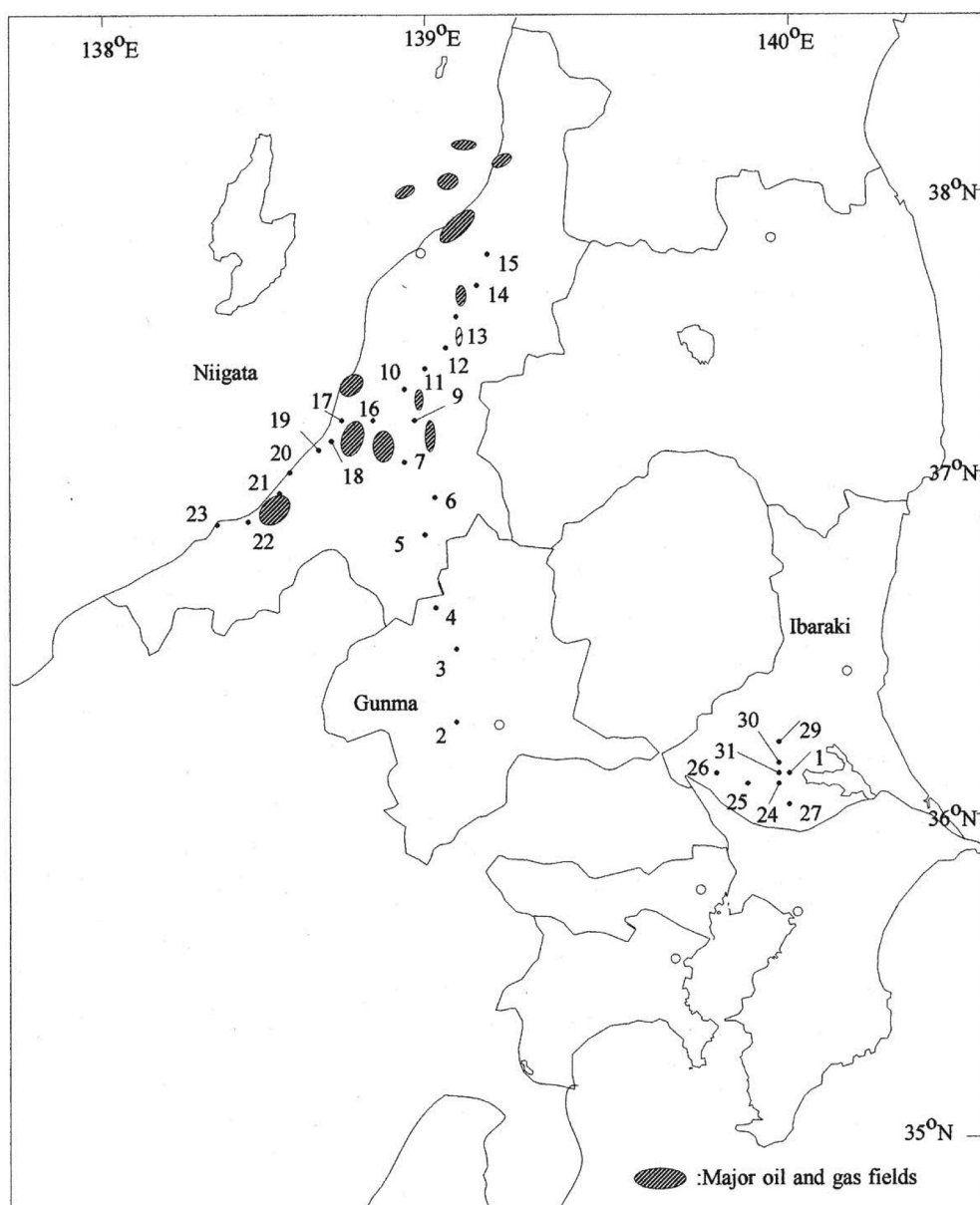


Fig. 1 Map showing the sampling sites (numbers) together with the distribution of major oil and gas fields (shaded areas).

試料の測定結果を Table 4に、1999年採取試料の測定結果を Table 5に示す。

4. 考 察

4.1 エタンとアセチレンの関係

エタンとアセチレンの関係を Fig. 2に示す。アセチレンは主として自動車の排気ガスとバイオマスバーニング起源であることが知られており (Rudolph, 1988) 日本においては大規模な森林火災がほとんど観察されないことから主として自動車の排気ガス起源

と考えられる。Fig. 2 (94w), Fig. 2 (95w), Fig. 2 (96w), Fig. 2 (98w), Fig. 2 (99w), のいずれにおいてもエタンとアセチレンの間には正の相関が観察されることから、エタンも主として自動車の排気ガス起源と推定される。シドニーのトンネル内の空気中炭化水素のエタンとアセチレンの比を Fig. 2に示す (Duffy and Nelson, 1996)。その比は今回の試料の傾きと類似している。トンネル内の炭化水素は、ほとんど自動車の排気ガス起源と考えられており、このことも新潟・茨城・群馬の試料中の非メタン炭化水素の

Table 1 Samples and analytical results in November and December in 1994.

Sample	Area	Sampling time in 1994	Ethane (ppb)	Ethylene (ppb)	Propane (ppb)	Acetylene (ppb)	Isobutane (ppb)	<i>n</i> -butane (ppb)
94w5 Shiozawa Ishiuchi S.A.	Niigata	November 29, 15:40	2.30	3.33	1.42	3.10	0.45	0.93
94w6 Yamato P.A.	Niigata	November 29, 16:14	2.47	3.80	1.27	2.20	0.40	0.72
94w7 Echigokawaguchi S.A.	Niigata	November 29, 16:44	2.65	3.11	1.48	2.03	0.50	0.89
94w9 Yuukyuuzan park	Niigata	November 30, 9:05	2.59	3.60	2.49	2.13	0.54	0.87
94w10 Mitsuke sports park	Niigata	November 30, 9:45	4.22	4.18	2.89	2.83	1.21	1.89
94w11 Honai park	Niigata	November 30, 10:52	2.86	2.80	1.66	2.10	0.48	0.90
94w12 Kosudo sports center	Niigata	November 30, 11:33	2.09	1.41	1.01	1.10	0.26	0.50
94w13 Sekiyunosato	Niigata	November 30, 12:35						
94w14 Lake Hyouko	Niigata	November 30, 13:38	2.15	1.40	1.20	1.61	0.30	0.57
94w15 Ijimoto park	Niigata	November 30, 14:30	2.11	1.27	1.18	1.11	0.39	0.72
94w16 Nagaoka new town park	Niigata	December 1, 9:03	3.07	7.81	2.25	3.57	0.66	1.13
94w17 Nakadoori public hall	Niigata	December 1, 9:33	4.26	3.25	2.55	2.09	0.74	1.27
94w18 Satouike park	Niigata	December 1, 10:04	2.35	2.56	1.44	1.64	0.42	0.72
94w19 Kashiwazaki kokuminkyuukamura	Niigata	December 1, 10:51	2.39	3.04	2.61	1.73	0.50	0.68
94w20 Kakizaki ground	Niigata	December 1, 11:55	2.19	1.79	1.91	1.32	0.71	1.11
94w21 Utopia Kubiki	Niigata	December 1, 12:40	2.80	2.48	2.06	1.57	0.60	0.98
94w22 Kasugayama	Niigata	December 1, 13:31	2.90	2.11	2.40	1.57	0.73	0.19
94w23 Nadachi seaside park	Niigata	December 1, 14:27	2.48	1.63	1.73	1.31	0.47	0.73
Average of Niigata			2.70	2.92	1.86	1.94	0.55	0.87
94w1 Geological Survey of Japan	Ibaraki	November 29, 9:50	2.90	6.11	3.42	5.51	1.01	1.61
94w24 Yatabe sports park	Ibaraki	December 5, 10:00	2.28	3.92	2.28	1.91	0.87	1.43
94w25 Kinu sports park	Ibaraki	December 5, 10:40	2.41	4.22	2.94	2.19	0.81	1.33
94w26 Iwai park	Ibaraki	December 5, 11:28	2.00	1.57	1.32	1.21	0.39	0.72
94w27 Ushiku culture hall	Ibaraki	December 5, 12:42	2.17	2.17	1.69	1.59	0.50	0.83
94w29 Houjyou park	Ibaraki	December 5, 14:49	2.10	1.98	1.37	1.21	0.42	0.72
94w30 Ichinoya ground	Ibaraki	December 5, 15:24	2.28	2.37	1.71	1.28	0.58	0.93
94w31 Douhou park	Ibaraki	December 5, 15:55	2.84	4.17	2.63	2.21	1.09	1.70
Average of Ibaraki			2.37	3.31	2.17	2.14	0.71	1.16
94w2 Komayose P.A.	Gunma	November 29, 13:40	2.05	1.70	2.15	1.37	0.32	0.50
94w3 Akagikougen S.A.	Gunma	November 29, 14:30	1.84	1.05	0.77	0.96	0.20	0.36
94w4 Shimomoku P.A.	Gunma	November 29, 15:00	1.75	1.00	0.72	0.92	0.20	0.34

S.A.: Service area, P.A.: Parking area, blank: no data

Table 2 Samples and analytical results in November and December in 1995.

Sample	Area	Sampling time in 1995	Ethane (ppb)	Ethylene (ppb)	Propane (ppb)	Acetylene (ppb)	Isobutane (ppb)	<i>n</i> -butane (ppb)
95w5 Shiozawa Ishiuchi S.A.	Niigata	November 28, 15:15	1.82	1.37	0.97	1.18	0.21	0.37
95w6 Yamato P.A.	Niigata	November 28, 15:46	2.39	3.45	1.16	1.90	0.37	0.58
95w7 Echigokawaguchi S.A.	Niigata	November 28, 16:15	1.85	1.39	1.04	1.19	0.62	0.81
95w9 Yuukyuuzan park	Niigata	November 29, 9:03	2.57	1.38	2.26	1.08	0.49	0.72
95w10 Mitsuke sports park	Niigata	November 29, 9:44	2.00	2.18	1.22	1.37	1.37	1.39
95w11 Honai park	Niigata	November 29, 10:52	1.98	1.89	1.13	0.98	0.36	0.73
95w12 Kosudo sports center	Niigata	November 29, 11:31	1.88	1.09	0.96	1.01	0.18	0.33
95w13 Sekiyunosato	Niigata	November 29, 12:24	1.71	1.10	0.89	0.91	0.18	0.34
95w14 Lake Hyouko	Niigata	November 29, 13:19	1.97	1.15	1.09	0.99	0.24	0.43
95w15 Ijimoto park	Niigata	November 29, 14:48	1.71	1.51	0.84	1.06	0.18	0.34
95w16 Nagaoka new town park	Niigata	November 30, 9:07	1.73	2.84	1.25	1.62	0.28	0.49
95w17 Nakadoori public hall	Niigata	November 30, 9:34	2.26	1.44	0.98	1.34	0.21	0.33
95w18 Satouike park	Niigata	November 30, 10:05	1.62	1.61	0.83	1.00	0.57	0.63
95w19 Kashiwazaki kokuminkyuukamura	Niigata	November 30, 10:48	1.52	1.36	0.72	1.04	0.12	0.25
95w20 Kakizaki ground	Niigata	November 30, 11:52	1.81	1.53	5.39	1.10	0.21	0.25
95w21 Utopia Kubiki	Niigata	November 30, 12:35	1.52	1.17	0.82	0.85	0.19	0.36
95w22 Kasugayama	Niigata	November 30, 13:29	1.57	1.49	0.90	1.16	0.23	0.35
95w23 Nadachi seaside park	Niigata	November 30, 14:32	1.54	1.25	0.88	0.98	0.94	1.03
Average of Niigata			1.86	1.62	1.30	1.15	0.39	0.54
95w1 Geological Survey of Japan	Ibaraki	November 28, 9:46	2.29	2.78	1.89	1.95	0.83	1.41
95w24 Yatabe sports park	Ibaraki	December 4, 9:58	3.22	9.73	5.04	4.07	1.46	2.55
95w25 Kinu sports park	Ibaraki	December 4, 10:37	3.03	6.56	3.63	2.96	1.63	2.69
95w26 Iwai park	Ibaraki	December 4, 11:22	2.47	4.69	2.58	2.20	1.73	2.64
95w27 Ushiku culture hall	Ibaraki	December 4, 13:08	2.16	2.77	1.55	1.81	0.60	0.91
95w29 Houjyou park	Ibaraki	December 4, 14:37	2.03	2.93	1.52	1.75	0.50	0.84
95w30 Ichinoya ground	Ibaraki	December 4, 15:05	1.94	2.75	1.36	2.10	0.55	0.99
95w31 Douhou park	Ibaraki	December 4, 15:37	2.03	2.56	1.48	4.73	0.71	1.10
Average of Ibaraki			2.40	4.35	2.38	2.70	1.00	1.64
95w2 Komayose P.A.	Gunma	November 28, 13:23	1.69	0.88	0.78	1.11	0.17	0.38
95w3 Akagikougen S.A.	Gunma	November 28, 14:09	1.76	1.05	0.79	1.02	0.20	0.35
95w4 Shimomoku P.A.	Gunma	November 28, 14:33	1.75	1.12	0.94	0.95	0.18	0.33

S.A.: Service area, P.A.: Parking area

Table 3 Samples and analytical results in Norvember and December in 1996.

Sample	Area	Sampling time in 1996	Ethane (ppb)	Ethylene (ppb)	Propane (ppb)	Acetylene (ppb)	Isobutane (ppb)	<i>n</i> -butane (ppb)
96w5 Shiozawa Ishiuchi S.A.	Niigata	November 26, 15:52	2.94	5.19	1.97	2.76	1.30	2.26
96w6 Yamato P.A.	Niigata	November 26, 16:15	3.86	9.08	2.06	3.81	0.61	1.13
96w7 Echigokawaguchi S.A.	Niigata	November 26, 16:38	3.15	4.40	2.08	2.40	0.53	0.98
96w9 Yuukyuuzan park	Niigata	November 27, 9:11	2.67	4.22	2.32	2.46	0.66	1.09
96w10 Mitsuke sports park	Niigata	November 27, 9:57	3.18	6.01	2.36	2.88	0.81	1.48
96w11 Honai park	Niigata	November 27, 11:01	2.50	5.32	2.69	2.63	0.62	1.15
96w12 Kosudo sports center	Niigata	November 27, 11:46	1.96	2.36	1.13	1.44	0.27	0.52
96w13 Sekiyunosato	Niigata	November 27, 12:26	1.81	2.33	1.11	1.37	0.28	0.50
96w14 Lake Hyouko	Niigata	November 27, 13:20	1.97	2.38	0.99	1.52	0.23	0.38
96w15 Ijimoto park	Niigata	November 27, 14:47	1.98	1.94	0.87	1.65	0.21	0.39
96w16 Nagaoka new town park	Niigata	November 28, 9:10	1.78	2.36	1.12	1.67	0.26	0.49
96w17 Nakadoori public hall	Niigata	November 28, 9:36	1.77	2.11	1.28	1.82	0.21	0.49
96w18 Satouike park	Niigata	November 28, 10:02	1.80	2.23	1.06	1.20	0.23	0.46
96w19 Kashiwazaki kokuminkyuukamura	Niigata	November 28, 10:47	1.77	2.02	0.85	1.79	0.21	0.51
96w20 Kakizaki ground	Niigata	November 28, 11:54	1.84	2.28	1.26	1.83	0.23	0.44
96w21 Utopia Kubiki	Niigata	November 28, 12:31	2.21	2.88	1.21	2.00	0.29	0.67
96w22 Kasugayama	Niigata	November 28, 13:15	1.96	2.47	1.20	1.51	0.24	0.53
96w23 Nadachi seaside park	Niigata	November 28, 14:10	1.82	2.64	1.10	1.64	0.25	0.46
Average of Niigata			2.28	3.46	1.48	2.02	0.41	0.77
96w1 Geological Survey of Japan	Ibaraki	November 26, 9:30	1.60	5.41	1.83	3.19	0.58	1.19
96w24 Yatabe sports park	Ibaraki	December 2, 9:48	2.00	2.62	1.46	2.23	0.39	0.81
96w25 Kinu sports park	Ibaraki	December 2, 10:23	1.94	2.42	1.25	2.01	0.33	0.69
96w26 Iwai park	Ibaraki	December 2, 10:55	2.01	2.61	1.36	1.87	0.34	0.69
96w27 Ushiku culture hall	Ibaraki	December 2, 13:05	2.23	3.78	1.62	2.17	0.41	0.76
96w29 Houjyou park	Ibaraki	December 2, 14:36	2.24	3.66	1.48	1.67	1.23	1.97
96w30 Ichinoya ground	Ibaraki	December 2, 15:03	1.95	3.08	1.43	1.70	0.36	0.78
96w31 Douhou park	Ibaraki	December 2, 15:28	1.62	2.36	1.35	1.60	0.52	0.93
Average of Niigata			1.95	3.24	1.47	2.06	0.52	0.98
96w2 Komayose P.A.	Gunma	November 26, 14:17	2.93	8.48	3.24	3.50	1.23	2.37
96w3 Akagikougen S.A.	Gunma	November 26, 14:54	2.59	4.93	2.57	2.62	0.91	1.50
96w4 Shimomoku P.A.	Gunma	November 26, 15:17	2.46	4.79	2.54	2.86	0.83	1.51

S.A.: Service area, P.A.: Parking area

Table 4 Samples and analytical results in December in 1998.

Sample	Area	Sampling time in 1998	Ethane (ppb)	Ethylene (ppb)	Propane (ppb)	Acetylene (ppb)	Isobutane (ppb)	<i>n</i> -butane (ppb)
98w5 Shiozawa Ishiuchi S.A.	Niigata	December 1, 15:02	2.03	2.95	1.40	2.15	0.38	0.65
98w6 Yamato P.A.	Niigata	December 1, 15:25	2.26	4.50	1.30	2.71	0.40	0.70
98w7 Echigokawaguchi S.A.	Niigata	December 1, 15:46	2.45	1.97	1.23	1.98	0.78	1.06
98w9 Yuukyuuzan park	Niigata	December 2, 8:43	2.11	1.41	0.92	1.30	0.22	0.47
98w10 Mitsuke sports park	Niigata	December 2, 9:15	2.10	1.17	0.91	1.23	0.19	0.48
98w11 Honai park	Niigata	December 2, 10:14	2.11	1.16	0.92	1.22	0.18	0.45
98w12 Kosudo sports center	Niigata	December 2, 10:52	2.20	1.51	0.98	1.40	0.25	0.63
98w13 Sekiyunosato	Niigata	December 2, 11:13	2.14	1.50	1.12	2.17	0.28	0.59
98w14 Lake Hyouko	Niigata	December 2, 12:30	2.15	1.53	1.12	1.30	0.25	0.53
98w15 Ijimoto park	Niigata	December 2, 13:11	2.10	1.30	0.92	1.19	0.15	0.39
98w16 Nagaoka new town park	Niigata	December 3, 9:01	4.57	2.43	3.97	1.82	1.48	2.49
98w17 Nakadoori public hall	Niigata	December 3, 9:24	2.41	1.60	1.15	1.84	0.24	0.49
98w18 Satouike park	Niigata	December 3, 9:49	2.82	2.16	1.45	1.56	0.34	0.61
98w19 Kashiwazaki kokuminkyuukamura	Niigata	December 3, 10:33						
98w20 Kakizaki ground	Niigata	December 3, 11:31	2.14	1.64	1.12	1.23	0.32	0.56
98w21 Utopia Kubiki	Niigata	December 3, 12:00	2.09	1.89	1.02	1.03	0.18	0.33
98w22 Kasugayama	Niigata	December 3, 12:49	1.99	1.71	0.96	1.20	0.27	0.45
98w23 Nadachi seaside park	Niigata	December 3, 13:46	2.07	1.73	0.97	1.99	0.22	0.49
Average of Niigata			2.34	1.89	1.26	1.61	0.36	0.67
98w1 Geological Survey of Japan	Ibaraki	December 1, 9:36	3.43	9.25	7.13	5.08	3.22	4.96
98w24 Yatabe sports park	Ibaraki	December 7, 9:53	2.49	3.16	1.77	2.11	0.47	0.91
98w25 Kinu sports park	Ibaraki	December 7, 10:29	2.63	3.77	2.88	2.47	2.06	3.75
98w26 Iwai park	Ibaraki	December 7, 11:02	2.54	3.63	2.58	2.74	1.27	1.67
98w27 Ushiku culture hall	Ibaraki	December 7, 12:37	3.19	4.55	3.07	2.70	1.83	2.21
98w29 Houjyou park	Ibaraki	December 7, 14:06	2.70	2.93	1.49	2.26	0.33	0.68
98w30 Ichinoya ground	Ibaraki	December 7, 14:38	2.50	2.76	1.96	1.82	0.35	0.66
98w31 Douhou park	Ibaraki	December 7, 15:12	2.48	3.28	2.33	1.93	0.80	1.02
Average of Ibaraki			2.75	4.17	2.90	2.64	1.29	1.98
98w2 Komayose P.A.	Gunma	December 1, 13:24	1.54	1.36	0.71	2.03	0.23	0.51
98w3 Akagikougen S.A.	Gunma	December 1, 14:04	1.65	1.32	0.73	1.35	0.24	0.55
98w4 Shimomoku P.A.	Gunma	December 1, 14:28	1.62	1.11	0.70	1.22	0.20	0.33
GSJ Inroom 1	Ibaraki	November 30, 9:42	4.32	7.22	5.34	3.25	1.89	2.89
GSJ Inroom 2	Ibaraki	November 30, 9:42	4.28	6.90	5.23	3.37	1.87	2.78

S.A.: Service area, P.A.: Parking area, blank: no data
GSJ: Geological Survey of Japan

Table 5 Samples and analytical results in December in 1999.

Sample	Area	Sampling time in 1999	Ethane (ppb)	Ethylene (ppb)	Propane (ppb)	Acetylene (ppb)	Isobutane (ppb)	<i>n</i> -butane (ppb)
99w5 Shiozawa Ishiuchi S.A.	Niigata	December 1, 15:02	1.94	1.58	1.14	1.07	0.26	0.45
99w6 Yamato P.A.	Niigata	December 1, 15:25	1.86	1.98	1.43	1.30	0.23	0.48
99w7 Echigokawaguchi S.A.	Niigata	December 1, 15:46	1.82	1.86	1.00	1.06	0.20	0.42
99w9 Yuukyuuzan park	Niigata	December 2, 8:43	2.22	3.02	1.54	1.98	0.33	0.75
99w10 Mitsuke sports park	Niigata	December 2, 9:15	3.11	4.69	1.81	2.70	0.40	0.79
99w11 Honai park	Niigata	December 2, 10:14	1.89	1.96	1.12	1.39	0.29	0.59
99w12 Kosudo sports center	Niigata	December 2, 10:52	1.98	2.33	1.23	1.31	0.35	0.65
99w13 Sekiyunosato	Niigata	December 2, 11:13	2.01	2.14	1.23	1.28	0.25	0.55
99w14 Lake Hyouko	Niigata	December 2, 12:30	1.71	1.52	0.88	1.11	0.14	0.39
99w15 Ijimoto park	Niigata	December 2, 13:11	1.80	1.60	0.94	1.16	0.18	0.42
99w16 Nagaoka new town park	Niigata	December 3, 9:01	2.68	2.93	2.60	1.64	0.79	1.18
99w17 Nakadoori public hall	Niigata	December 3, 9:24	1.57	1.59	0.97	0.92	0.18	0.34
99w18 Satouike park	Niigata	December 3, 9:49	1.55	1.67	1.01	1.12	0.18	0.46
99w19 Kashiwazaki kokuminkyuukamura	Niigata	December 3, 10:33	1.48	1.37	0.85	0.83	0.20	0.39
99w20 Kakizaki ground	Niigata	December 3, 11:31	1.69	1.61	2.74	1.67	0.16	0.31
99w21 Utopia Kubiki	Niigata	December 3, 12:00	1.69	2.38	1.68	1.61	0.44	0.66
99w22 Kasugayama	Niigata	December 3, 12:49	1.60	1.34	0.85	1.06	0.14	0.30
99w23 Nadachi seaside park	Niigata	December 3, 13:46	1.68	1.89	0.94	0.95	0.17	0.26
Average of Niigata			1.90	2.08	1.33	1.34	0.27	0.52
99w1 Geological Survey of Japan	Ibaraki	December 1, 9:36	2.86	6.78	3.95	3.14	4.74	7.16
99w24 Yatabe sports park	Ibaraki	December 7, 9:53	3.30	6.25	2.48	3.39	1.04	1.41
99w25 Kinu sports park	Ibaraki	December 7, 10:29	2.90	4.46	2.80	2.82	0.76	1.34
99w26 Iwai park	Ibaraki	December 7, 11:02	2.92	4.09	2.41	2.87	1.37	2.04
99w27 Ushiku culture hall	Ibaraki	December 7, 12:37	2.97	4.84	3.02	2.47	0.95	1.49
99w29 Houjyou park	Ibaraki	December 7, 14:06	2.92	4.41	1.88	2.64	0.51	0.97
99w30 Ichinoya ground	Ibaraki	December 7, 14:38	2.90	3.90	2.02	2.24	0.62	1.46
99w31 Douhou park	Ibaraki	December 7, 15:12	2.89	3.50	2.26	2.18	0.56	0.93
Average of Ibaraki			2.96	4.78	2.60	2.72	1.32	2.10
99w2 Komayose P.A.	Gunma	December 1, 13:24	1.67	1.95	1.15	1.00	0.42	0.53
99w3 Akagikougen S.A.	Gunma	December 1, 14:04	1.69	1.61	0.89	1.17	0.27	0.40
99w4 Shimomoku P.A.	Gunma	December 1, 14:28	1.75	1.42	0.92	1.12	0.18	0.38
GSJ Inroom 1	Ibaraki	November 1, 10:38	3.11	2.61	1.8	1.36	0.66	1.09
GSJ Inroom 2	Ibaraki	November 1, 10:38	2.76	2.95	1.88	1.34	0.71	1.10

S.A.: Service area, P.A.: Parking area
GSJ: Geological Survey of Japan

主要な起源が自動車の排気ガスであることを示している。今回の試料に見られる直線関係は原点を通らず、わずかにエタン濃度が高い方向へずれている。Fig. 2 に海洋大気のエタンとアセチレンの濃度範囲を示す (Greenberg and Zimmerman, 1984)。今回の試料は海洋大気付近を始点とした直線関係を示す。従って、新潟・茨城・群馬の大気中軽質炭化水素濃度は海洋大気の影響を受けていることが推定される。Fig. 2 (94w) の No. 10 と No. 17, Fig. 2 (95w) の No. 9, Fig. 2 (98w) の No. 16 は新潟の試料であるが、エタンとアセチレンの間の直線関係から、エタン濃度が高い方向へずれる。これらの試料はいずれも油ガス田に近い地点から採取しており、エタンは含むがアセチレンは含まない天然ガスの拡散の影響を受けたものと考えられる。このような傾向は1995年5月から6月に同地域で採取した試料でも観察されている (Igari, 2004)。また、Fig. 2 (96w), Fig. 2 (99w) ではこのような傾向は観察されず、油ガス田付近でも常にエタン濃度が高いわけではないことが明らかになった。風向き等の違いの影響を受けているものと思われる。また、エタン濃度が高い方向にずれる地点も

1~2点であり、油ガス田が大気中エタン濃度に及ぼす影響は局地的であることが明らかになった。なお、Fig. 2 (98w) と Fig. 2 (99w) には地質調査所室内で採取した試料の、採取直後の測定結果と約2週間後の測定結果を示してある。両者の間にはほとんど差が無く、ゴム栓への吸着等試料保存時における変質はほとんど無視できることが明らかになった。

4.2 エチレンとアセチレンの関係

エチレンとアセチレンの関係を Fig. 3 に示す。いずれの図でも両者の間には明瞭な直線関係が観察され、エチレンの主な起源も自動車の排気ガスであるものと推定される。海洋大気はエチレン濃度もアセチレン濃度も低いことから、両者の濃度には影響を殆ど与えない。また、エチレン等、不飽和炭化水素は天然ガス中には殆ど含まれないことから、直線関係からずれる試料は観察されない。

4.3 プロパンとアセチレンの関係

プロパンとアセチレンの関係を Fig. 4 に示す。両者の間には直線関係が観察され、プロパンの主要な起源も自動車の排気ガスと考えられる。Fig. 4 (95w) の No. 9 や Fig. 4 (98w) の No. 16 はプロパン濃度が高

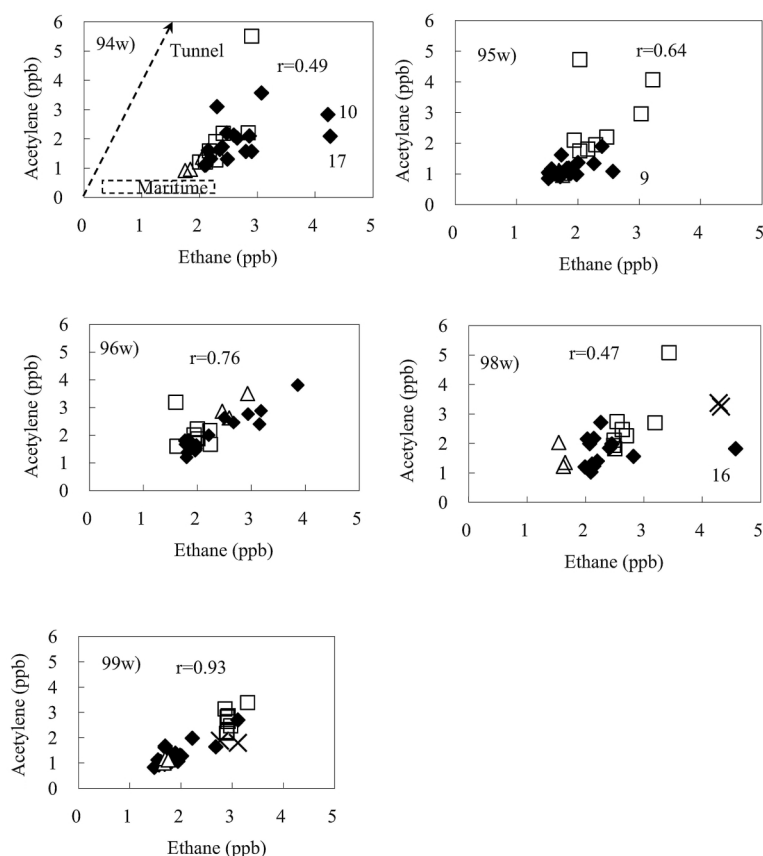


Fig. 2 Crossplot of ethane and acetylene. Solid diamond: Niigata, open square: Ibaraki, open triangle: Gunma. The samples in 94w) were collected in 1994, 95w) in 1995, 96w) in 1996, 98) in 1998 and 99w) in 1999, respectively. The maritime data are from Greenberg and Zimmerman (1984). The data point with 10 indicates the sample number 10. Tunnel air data are from Duffy and Nelson (1996) (The same legend for the following figures). r represents correlation coefficient.

い方にずれており、これらの地点は油ガス田付近であることから、天然ガスの拡散の影響を受けている可能性がある。Fig. 4 (95w) のNo. 20もプロパン濃度が高い方向にずれる。しかし、Fig. 2 (95w) において、No. 20はエタン濃度が高い方向にはずれていないことから、天然ガスの拡散によるものではないものと考えられる。プロパンのずれの原因は明確ではないが、プロパンガスボンベからの放出に起因する可能性がある。

4.4 ブタンとアセチレンの関係

イソブタンとアセチレンの関係を Fig. 5に n -ブタンとアセチレンの関係を Fig. 6に示す。いずれの場合も正の相関が観察され、イソブタン・ n -ブタンの主要な起源も自動車排気ガスであることが推定される。天然ガスに含まれる成分であるにもかかわらず、新潟

の試料でイソブタン・ n -ブタンが高い方向へずれるものは観察されなかった。これは、両者の寿命がエタン・プロパンに比べ短く (Table 6), 試料採取地点まで到達しなかったためと考えられる。

4.5 各炭化水素濃度の経年変化

新潟の各炭化水素濃度の平均値の経年変化を Fig. 7a に、茨城の平均値を Fig. 7b に示す。新潟では、増加あるいは減少の傾向は観察されない。茨城では、不明確であるが、増加の傾向があるように見える。これは、1998年と1999年の茨城県における試料採取時の天候がそれぞれ、雨と曇りであり (1994年・1995年・1996年は晴れ)、炭化水素を分解する紫外線強度が低かったためと推定される。

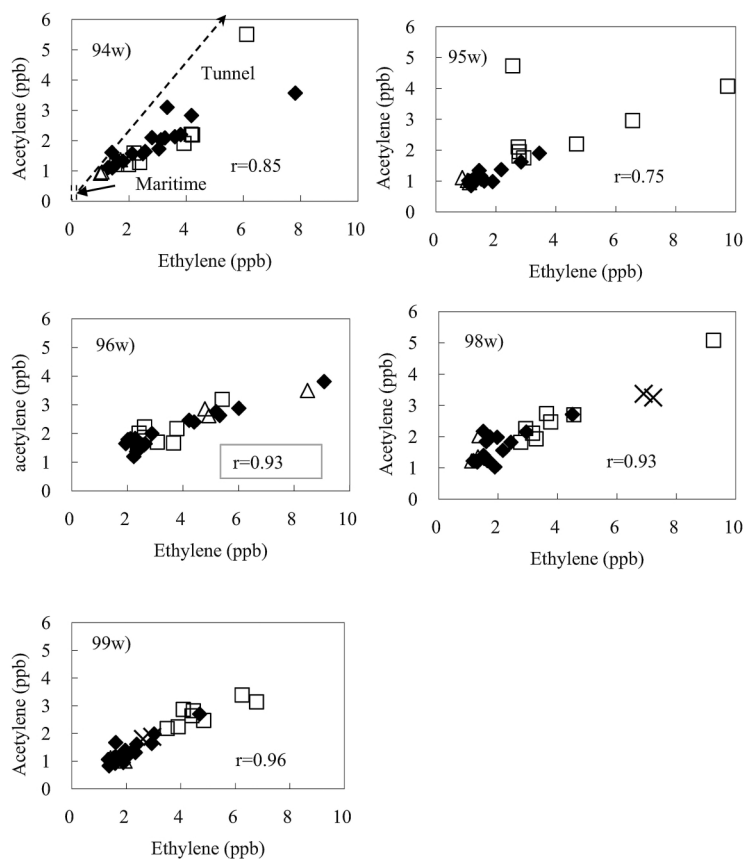


Fig. 3 Crossplot of ethylene and acetylene (See Fig. 2 for the symbols).

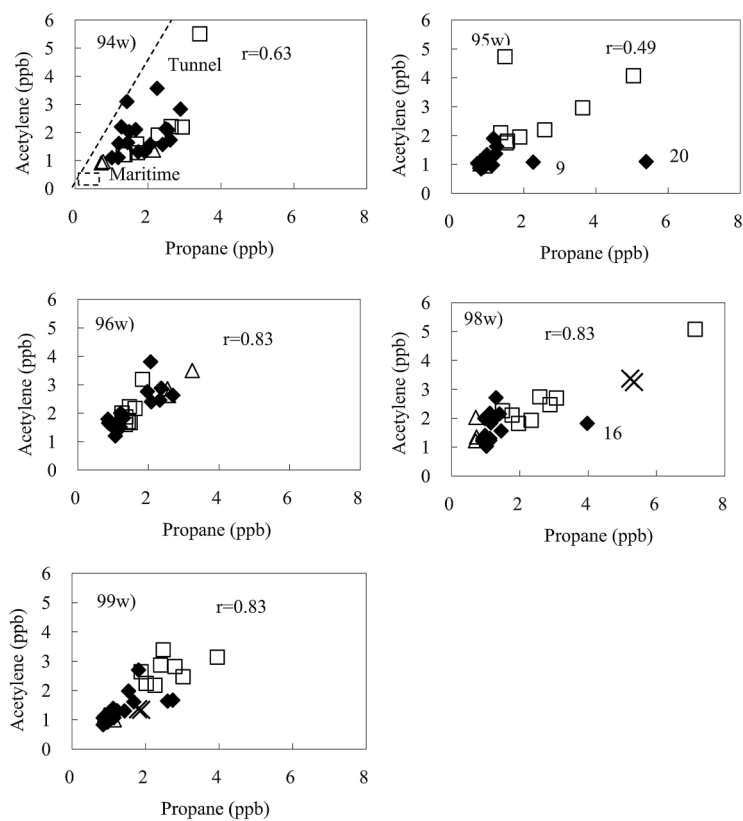


Fig. 4 Crossplot of propane and acetylene (See Fig. 2 for the symbols).

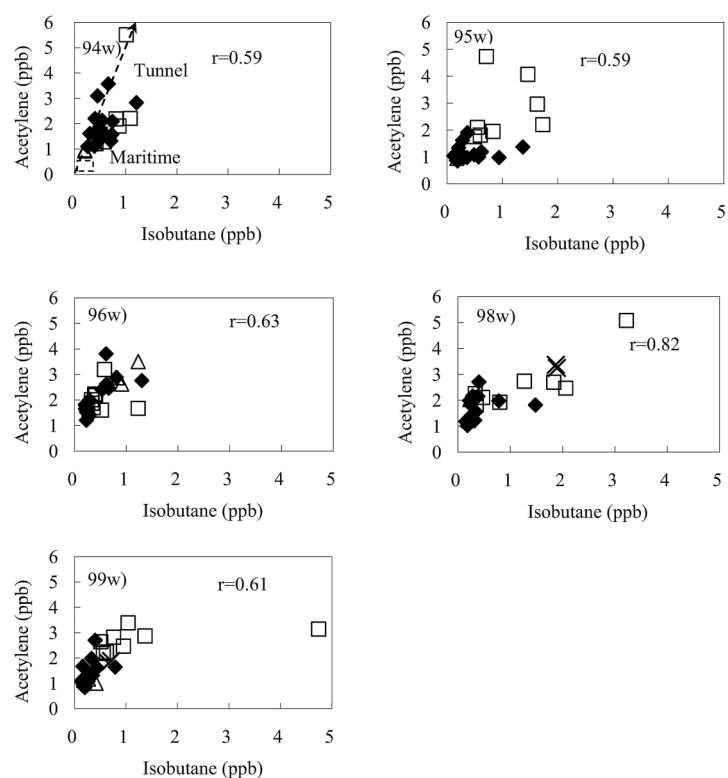


Fig. 5 Crossplot of isobutane and acetylene (See Fig. 2 for the symbols).

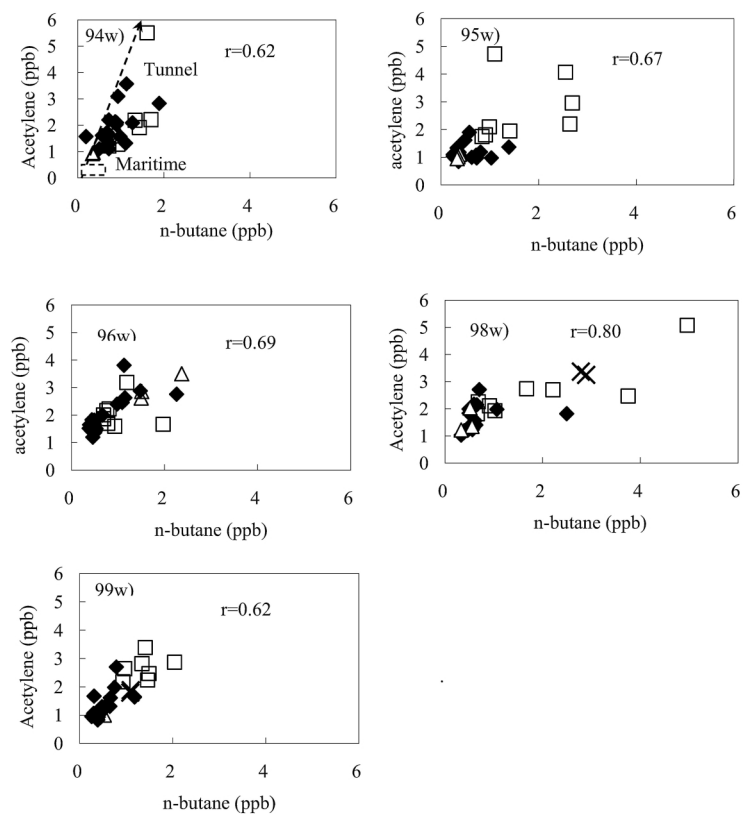


Fig. 6 Crossplot of n-butane and acetylene (See Fig. 2 for the symbols).

Table 6 Lifetimes of hydrocarbons.

Hydrocarbon	Lifetime (day)
Ethane	61
Ethylene	1.8
Propane	12
Acetylene	110
Isobutane	7.5
<i>n</i> -butane	7

Data from Rudolph and Ehhalt (1981)

5. ま と め

Igari (2004) で報告されているように、油ガス田地帯である新潟でも非油ガス田地帯である茨城・群馬でも、軽質非メタン炭化水素の起源はエタンの場合、主として自動車の排気ガスと海洋大気であり、それ以外の軽質非メタン炭化水素では自動車の排気ガスであることが確認された。油ガス田は軽質非メタン炭化水素濃度に局地的な影響を及ぼすが、その傾向は常に観察されるわけでは無かった。このことは、油ガス田探査に空气中非メタン炭化水素濃度を応用するのは困難なことを示している。また、茨城県南部では、軽質非メタン炭化水素濃度が増加しているように見えるが、これは試料採取時の天候に起因するものと考えられる。

謝 辞

匿名の査読者の方々と編集委員の高橋嘉夫先生には本論文作成にあたり、貴重なコメントをいただきました。深くお礼を申し上げます。

引用文献

- Blake, D. R., Hurst, D. F., Smith, Jr., T. W. Whipple, W. J., Chen, T., Blake, N. J. and Rowland, F. S. (1992) Summertime measurements of selected nonmethane hydrocarbons in the Arctic and Subarctic during the 1988 Arctic boundary layer expedition (ABLE 3). *Journal of Geophysical Research*, **97**, 16559–16588.
- Duffy, B. L. and Nelson, P. F. (1996) Non-methane exhaust composition in the Sydney harbour tunnel: a focus on benzene and 1,3-butadiene. *Atmospheric Environment*, **30**, 2759–2768.
- Donahue, N. M. and Prinn, R. G. (1993) In situ nonmethane hydrocarbon measurements on SAGA 3. *Journal of Geophysical Research*, **98**, 16915–16932.

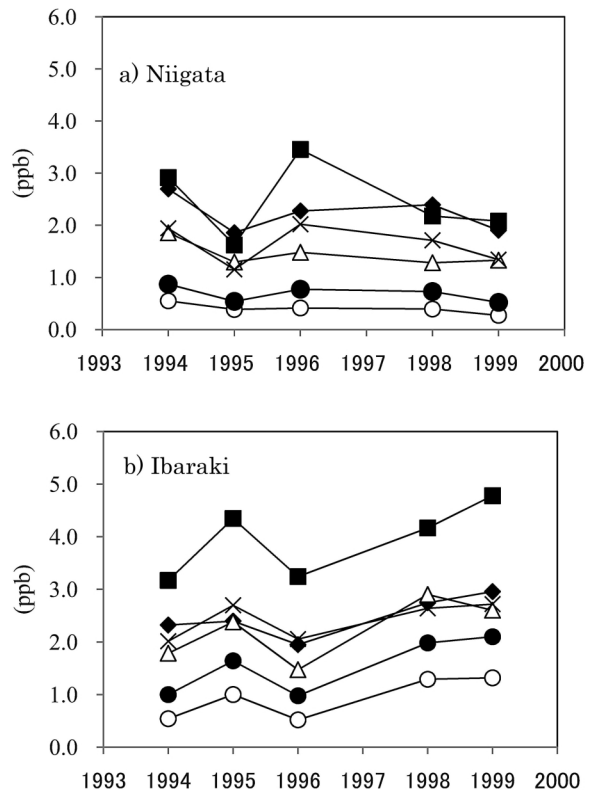


Fig. 7 The year-on-year changes in the average concentrations of the hydrocarbons. Solid square: ethylene, solid diamond: ethane, cross: acetylene, open triangle: propane, solid circle: utane, and open circle: isobutene. The samples in a) are from Niigata and b) from Ibaraki.

- Grenda, R. N. and Goldstein, H. W. (1977) Nonurban measurements of methane and ethane under varying atmospheric conditions. *Journal of Geophysical Research*, **82**, 5923–5927.
- Greenberg, J. P. and Zimmerman, P. R. (1984) Nonmethane hydrocarbons in remote tropical, continental and marine atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, **89**, 4767–4778.
- Igari, S. (2004) Comparison of atmospheric nonmethane hydrocarbons from the oil and gas field area in Niigata and areas without oil and gas fields in Ibaraki and Gunma in Japan, May and June 1995. *Geochemical Journal*, **38**, 285–289.
- Igari, S. and Sakata, S. (1988) Chemical and isotopic compositions of natural gases from the Japanese major oil and gas fields: Origin and compositional change due to migration. *Geochemical Journal*, **22**, 257–263.
- Igari, S. and Sakata, S. (1989) Origin of natural gas of dissolved-in-water type in Japan inferred from chemical

- and isotopic conditions: Occurrence of dissolved gas of thermogenic origin. *Geochemical. Journal*, **23**, 139–142.
- 猪狩俊一郎（1995）空気中の非メタン炭化水素の測定法. 地質調査所月報, **48**, 477–481.
- 猪狩俊一郎（1997）ゴム栓から発生する炭化水素：天然試料中の微量軽質炭化水素測定値への影響と最適な前処理方法. 地質調査所月報, **48**, 493–496.
- 加藤進（1989）新潟地域油・ガス田のガス組成. 石油技術協会誌, **54**, 259–268.
- Lonneman, W. A., Seila, R. L. and Bufalini, J. J. (1978) Ambient air hydrocarbon concentration in Florida. *Environ Science and Technology*, **12**, 459–463.
- Nara, H., Toyoda, S. and Yoshida, N. (2007) Measurements of stable carbon isotopic composition of ethane and propane over the western North Pacific and eastern Indian Ocean: A useful indicator of atmospheric transport process. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **56**, 293–314.
- Rice, D. D. and Claypool, G. E. (1981) Generation accumulation and resource potential of biogenic gas. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **65**, 5–25.
- Rudolph, J. (1988) Two-dimensional distribution of light hydrocarbons: Results from the STRAT0Z 3 experiment. *Journal of Geophysical Research*, **93**, 8367–8377.
- Rudolph, J. and Ehhalt, D. H. (1981) Measurements of C_2 - C_5 hydrocarbons over the north Atlantic. *Journal of Geophysical Research*, **93**, 8367–8377.
- 坂田将・高橋誠・星野一男（1986）深部火山岩天然ガスの成因に関する地球化学的考察. 石油技術協会誌, **51**, 228–236.
- Saito, T., Tsunogai, U., Kawamura, K., Nakatsuka, T. and Yoshida, N. (2002) Stable carbon isotopic compositions of light hydrocarbons over the western North Pacific and implication for their photochemical ages. *Journal of Geophysical Research*, **107** (D4), 4040, doi: 10.1029/2000JD000127.
- Saito, T., Kawamura, K., Tsunogai, U., Chen, T., Matsueda, H., Nakatsuka, T., Gamo, T., Uematsu, M. and Huebert, B. J. (2009) Photochemical histories of nonmethane hydrocarbons inferred from their stable carbon isotope ratio measurements over east Asia. *Journal of Geophysical Research*, **114**, D11303, doi: 10.1029/2008JD011388.
- Saito, T., Stein, O., Tsunogai, U., Kawamura, K., Nakatsuka, T., Gamo, T. and Yoshida, N. (2011) Stable carbon isotope ratios of ethane over the North Pacific: Atmospheric measurements and global chemical transport modeling. *Journal of Geophysical Research*, **116**, D02308, doi: 10.1029/2010JD014602.
- Seinfeld, J. H. (1989) Urban air pollution: State of the science. *Science*, **243**, 745–752.
- Schoell, M. (1983) Genetic characterization of natural gases. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **67**, 2225–2238.
- Uno, I., Wakamatsu, S., Wadden, R. A., Konno, S. and Koshio, H. (1985) Evaluation of hydrocarbon reactivity in urban air. *Atmospheric Environment*, **19**, 1283–1293.
- Tsunogai, U. and Yoshida, N. and Gamo, T. (1999) Carbon isotopic compositions of C_2 - C_5 hydrocarbons and methyl chloride in urban coastal and maritime atmospheres over the western North Pacific. *Journal of Geophysical Research*, **D13**, 16033–16039.
- 早稲田周・重川守（1988）本邦油ガス田地帯における天然ガスの起源に関する地球化学的考察. 石油技術協会誌, **53**, 213–222.
- 米谷宏（1985）わが国における天然ガスの地球化学的研究. 地質調査所月報, **36**, 19–46.
- Zimmerman, P. R., Greenberg, J. P. and Westberg, C. E. (1988) Measurements of atmospheric hydrocarbons and biogenic emission fluxes in the Amazon boundary layer. *Journal of Geophysical Research*, **93**, 1407–1416.