

一酸化炭素濃度を用いたベンゼン濃度の推定方法

The Estimated Measuring Method of Benzene Concentration Using Carbonmonoxide Concentration

西原 幸一 日野 康良 藤田 淳二
Kouichi NISHIHARA Yasuyoshi HINO Junji FUJITA

キーワード

ベンゼン, 一酸化炭素, 有害大気汚染物質, 環境濃度推定, 季節変動

はじめに

環境大気中の二酸化硫黄濃度や一酸化炭素濃度等は常時監視され、時間値や日平均値による短期的評価並びに日平均値の年間値による長期的評価が行われている。一方平成9年に環境基準が定められたベンゼン等は、24時間程度の短期間採取した試料を毎月1回測定し、年間12回の平均値(年平均値)で長期的評価が行われている。環境大気中のこれらの物質濃度は、気象的要因で大きく変動するため、年間12回の測定では、気象状況により、ベンゼンの年平均値が変動することが考えられる。そこで常時監視項目の測定値を用いて、ベンゼン濃度をより正確に推定する手法を考案することが有用である。

一般環境の測定局でのベンゼンは、ガソリン車排ガスの寄与が大きい大気汚染物質であり、同様に自動車排ガスの寄与が大きい大気汚染物質としては、一酸化炭素・窒素酸化物・非メタン炭化水素が考えられる。著者ら¹⁾は既に窒素酸化物(及び二酸化窒素)・一酸化炭素・非メタン炭化水素とベンゼンは良い相関があることを報告した。しかし、この3項目の内、非メタン炭化水素は塗装用溶剤からの寄与も多いことから、ベンゼン濃度推定のための指標項目として不適當と考えられる。次に、一酸化炭素と窒素酸化物を比較すると、ベンゼンを多く排出すると言われている、ガソリン機関の排気組成²⁾は、窒素酸化物より一酸化炭素が一桁程度高濃度であるのに対して、ディーゼル機関の排気組成²⁾は、窒素酸化物と一酸化炭素が同程度の濃度であることから、一酸化炭素がより指標として適切と考えられる。また増田ら³⁾は窒素酸化物と一酸化炭素はベンゼン濃度を予測するための指標物質と期待できるとし、一般環境では窒素酸化物が、

沿道では一酸化炭素が、適していると報告している。そこで今回、ベンゼン濃度推定の指標項目として最も適切と考えられる一酸化炭素とベンゼン濃度との関係について、季節別に詳しく解析し一酸化炭素濃度からのベンゼン濃度推定の可能性について検討した。その結果について報告する。

解析方法

1. 期間

平成9年度～11年度の3年間で3～5月を春、6～8月を夏、9～11月を秋、12～2月を冬の測定値として用いた。

2. 地点及び項目

解析地点は、一般環境の測定地点で香川県内の市街地にある、A測定局(坂出市役所)・B測定局(丸亀市役所)である。

解析に用いた測定項目は次のとおりである。

A測定局: 一酸化炭素, 気温, 日射量, ベンゼン

B測定局: 一酸化炭素, ベンゼン

解析に用いた常時監視項目の測定値は、ベンゼンの採取時刻における測定値である。なお、各時間の一酸化炭素の測定値は0.1ppmと小数点以下一桁までであるが、日平均値は小数点以下2桁まで計算して使用した。

3. 方法

次に示す区分で、一酸化炭素とベンゼンの関係(相関

係数と回帰式)を調べ解析を行った。

- ①各測定局の年度毎
- ②各測定局の3年間
- ③両測定局の3年間
- ④各測定局及び両測定局の季節別
- ⑤気温及び日射量による補正

結果及び考察

1. 一酸化炭素濃度とベンゼン濃度の関係

A及びB測定局毎の9～11年度の72測定値について、一酸化炭素とベンゼンの関係は、表1のとおりである。

表1 一酸化炭素濃度(x)とベンゼン濃度(y)の関係

		A測定局	B測定局
9年度	相関係数	0.776 (n=12)	0.736 (n=12)
	回帰式	$y = 4.94x + 0.27$	$y = 3.47x + 1.18$
10年度	相関係数	0.905 (n=12)	0.836 (n=12)
	回帰式	$y = 9.78x - 2.14$	$y = 13.2x - 3.80$
11年度	相関係数	0.554 (n=12)	0.611 (n=12)
	回帰式	$y = 2.10x + 1.25$	$y = 2.89x + 1.35$
3年間計	相関係数	0.756 (n=36)	0.629 (n=36)
	回帰式	$y = 6.05x - 0.33$	$y = 5.62x + 0.30$
3年間 両測定局計	相関係数	0.688 (n=72)	
	回帰式	$y = 5.93x - 0.08$	

11年度の相関係数は少し低いですが、3年間を合わせて見ると1%の危険率で有意の相関が認められた。また回帰式の係数・切片とも、2測定局で近い数値となっていた。しかし年毎の回帰式は年により、又測定局により、係数・切片とも異なっており、ベンゼン濃度を推定するには信頼性が低くさらに検討する必要があるものと考えられる。

全測定値を図示すると図1のとおりとなり、3測定値(A測定局の11年3月、B測定局の9年7月及び11年3月)が他の測定値と大きく離れていた。測定値の分布域が正規分布と離れたものが含まれていると、相関関係が正しく表現されず、検討することが困難であるため、特異点として除いて検討することにした。

特異点を除いた関係は表2のとおりとなり、相関係数は少し低くなるが3年間を通じると1%の危険率で有意の相関が認められた。以下の検討は特異点を除いたものについて行ったものである。

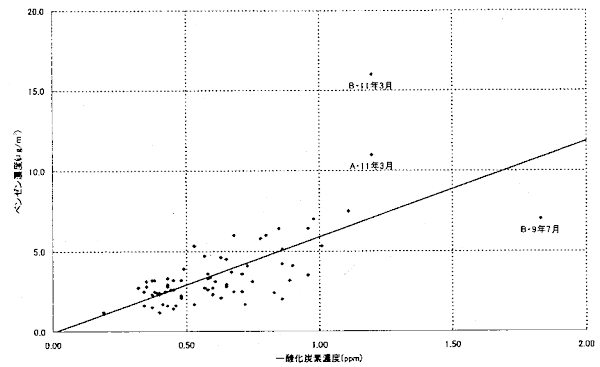


図1 一酸化炭素濃度とベンゼン濃度の分布図
(全測定値)

表2 特異点3測定値を除いた一酸化炭素濃度(x)とベンゼン濃度(y)の関係

		A測定局	B測定局
9年度	相関係数	0.776 (n=12)	0.624 (n=11)
	回帰式	$y = 4.94x + 0.27$	$y = 5.01x + 0.26$
10年度	相関係数	0.730 (n=11)	0.710 (n=11)
	回帰式	$y = 5.87x - 0.05$	$y = 6.19x + 0.47$
11年度	相関係数	0.554 (n=12)	0.611 (n=12)
	回帰式	$y = 2.10x + 1.25$	$y = 2.89x + 1.35$
3年間計	相関係数	0.690 (n=35)	0.624 (n=34)
	回帰式	$y = 4.32x + 0.51$	$y = 4.91x + 0.59$
3年間 両測定局計	相関係数	0.666 (n=69)	
	回帰式	$y = 4.76x + 0.47$	

2. 季節別の一酸化炭素とベンゼンの関係

一酸化炭素濃度は、常時監視測定結果によると夏季に低濃度で、冬季には高濃度になる傾向がある。一方ベンゼン濃度は、夏季に少し低濃度となる傾向が見られるものの、測定回数が少なく、はっきりとした傾向は確認できなかった。また冬季にも少し低濃度となっており、この測定結果からは濃度の傾向を論じることはできなかった。

そこで各月の一酸化炭素濃度とベンゼン濃度の関係が、年間を通じて求めた回帰式に対して、どこに分布するかを調べると、図2に示すとおりとなった。冬季のベンゼンの測定値が回帰式で推定される値より低濃度となり、夏季は逆に高濃度となることがわかった。このことについては、伏見ら⁹⁾が報告している横浜国大の地点の測定データを用いてプロットすると、同じような傾向が見られ、普遍的にこの現象が起こっているものと考えられる。

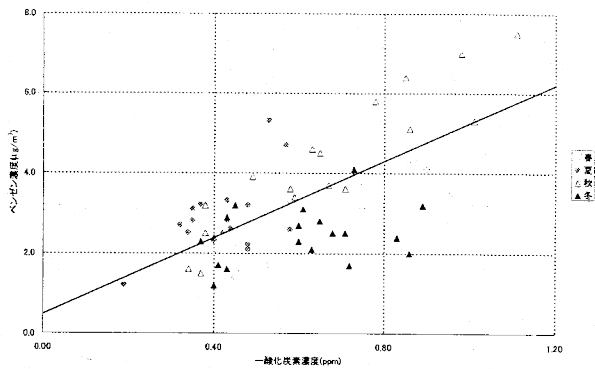


図2 一酸化炭素濃度とベンゼン濃度の季節別分布図

つぎに、この原因を検討するため、季節毎に相関関係を調べた。この結果は表3、図3～6に示すとおりであり、秋季は $r=0.921$ ($n=18$)と非常に良い相関関係を示した。春期も $r=0.694$ ($n=16$)で1%の危険率で有意の相関が認められた。しかし、夏季は $r=0.569$ ($n=17$)と2%の危険率で有意な相関が認められる程度で、冬季は $r=0.311$ ($n=18$)と相関が悪かった。

表3 季節毎の一酸化炭素濃度(x)とベンゼン濃度(y)の関係

		A測定局	B測定局	両測定局
春季	相関係数	0.635 (n=8)	0.712 (n=8)	0.694(n=16)
	回帰式	$y=5.23x-0.11$	$y=5.93x-0.27$	$y=5.79x-0.31$
夏季	相関係数	0.425 (n=9)	0.417 (n=8)	0.569(n=17)
	回帰式	$y=2.98x+1.37$	$y=5.78x+0.58$	$y=5.50x+0.57$
秋季	相関係数	0.935 (n=9)	0.952 (n=9)	0.921(n=18)
	回帰式	$y=5.82x+0.09$	$y=7.88x-0.68$	$y=6.69x-0.18$
冬季	相関係数	0.425 (n=9)	0.187 (n=9)	0.311(n=18)
	回帰式	$y=1.63x+1.22$	$y=0.75x+2.26$	$y=1.33x+1.65$
通年	相関係数	0.690 (n=35)	0.624 (n=34)	0.666(n=69)
	回帰式	$y=4.32x+0.51$	$y=4.91x+0.59$	$y=4.76x+0.47$

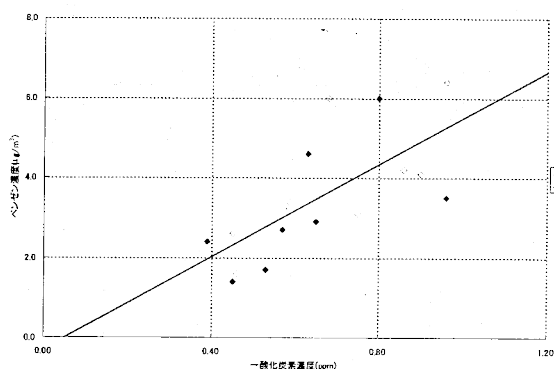


図3 春季の分布図

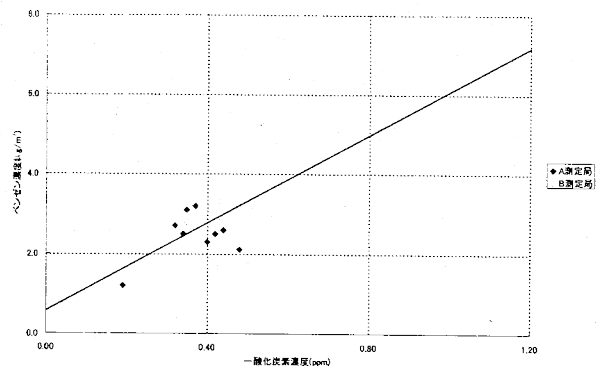


図4 夏季の分布図

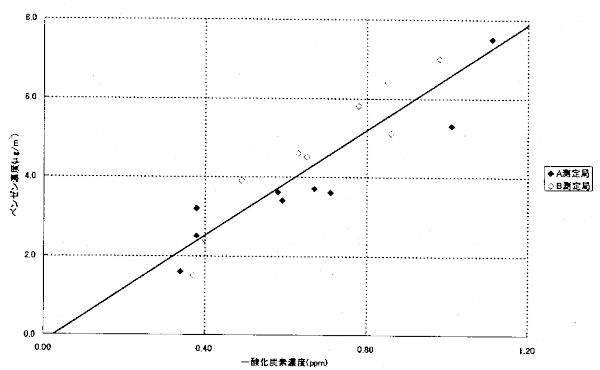


図5 秋季の分布図

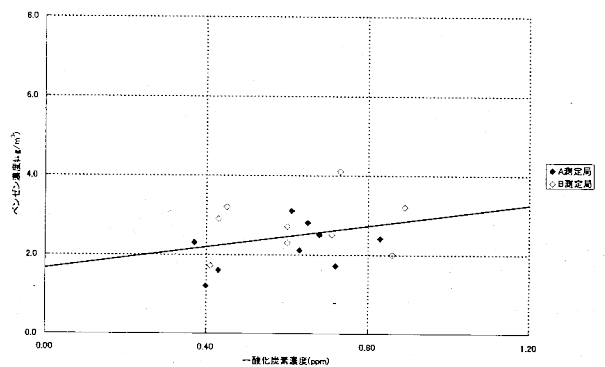


図6 冬季の分布図

これらのことから、冬季についてはガソリン車からの一酸化炭素とベンゼンの通常の寄与以外に、冬季のみベンゼン濃度が減少するか、一酸化炭素濃度が増える要素が、別に存在することが示唆された。また夏季については夏季のみ、ベンゼン濃度が増えるか一酸化炭素濃度が減少する要素が、別に存在することが示唆された。

3. 気温等による補正

常時監視測定項目（気象を含む）の中で、冬季と夏季で明らかに測定値が異なる項目として、日射量と気温がある。そこでこの2項目を用いて補正することを試み、

この相関係数の変化を調べ、補正の効果を見た。

まず日射量について考える。一酸化炭素は大気中では分解しにくいと言われており、日射による分解はベンゼンで、OHラジカルとの反応⁵⁾で分解されることが考えられる。しかし今回の解析では夏季に、ベンゼンが回帰式で推定される値より高濃度側になる傾向があるため、日射による分解の影響は、表れていないものと考えられる。ちなみに日射量(w/m²)の1/1000で補正を試みた(表4)が、相関係数の改善は見られなかった。このことから夏季及び冬季の特徴は、日射によるベンゼンの分解が主とはならず、夏季ではベンゼンの増加が、冬季では一酸化炭素の増加が主として影響しているものと考えられる。

表4 日射量及び気温による補正後の相関係数

	A測定局 (n=35)	B測定局 (n=34)	両測定局 (n=69)
補正なし	0.690	0.624	0.666
日射量補正	0.652	0.605	0.640
気温補正	0.814	0.763	0.792

次に気温について検討する。そこでまず簡単に、気温(°C)の1/100を一酸化炭素濃度(ppm)に加えて補正すると、ベンゼンとの相関係数は表4のとおり改善された。このことは気温が低い場合に一酸化炭素が増加するか、気温が高い場合にベンゼンが増加するかの、いずれか又は両方が起こっていることを示している。

相関が特に悪い冬季には、ベンゼンと関係なく一酸化炭素が増加する要因があることが考えられ、この要因として次のことが考えられる。排気ガス中の一酸化炭素濃度は、空気燃料比が小さくなると、急激に高濃度になることが知られており²⁾アイドリング時に高濃度になる。冬季には暖機運転時間が長くなり、一酸化炭素濃度の濃い状態の車が多くなることが推定される。そこで、冬季に、低温になるほど一酸化炭素が増加すると仮定して補正することにした。また気温とは別に、渋滞時にも一酸化炭素が増加すると考えられ、渋滞時にも増加する量を仮定して補正することにした。その増加量の補正については、測定地点により、渋滞の程度が異なると考えられることから、測定値から相関係数の変化を調べて、設定することとした。なお、これ以外にも、測定地点により、始動状態の車の比率も異なると考えられることから、その補正を設定することが必要な場合も考えられる。

次に夏季については、一酸化炭素と関係なくベンゼン

が増加する要因があることが考えられ、この要因として給油時等に漏れるガス中のベンゼンの量が、無視できないものと考えられる。樫村らの報告⁶⁾によれば、温度が高くなる程、給油時に漏れるガス中のベンゼンを含む炭化水素濃度が高くなることが示されている。この報告から概算される、ガソリン給油1リットル当たりのベンゼンの排出量と、才木らの報告⁷⁾から概算されるガソリン車の走行時の一酸化炭素の排出量との比は、気温が40°Cの時は1/2,500程度、0°Cの時は1/12,000程度となる。また自動車から排出されるベンゼンと一酸化炭素の比は、桜井らの報告⁸⁾では1/230程度であり、著者らが環境で測定しているベンゼンと一酸化炭素の比は、1/600程度であることから、環境中でのベンゼンの分解を考慮しても、気温が高い場合は1割程度の影響があると推定される。そこで気温が高い時、気温によるベンゼン濃度の増加率を設定して補正することとした。

具体的な補正方法については、春季・秋季には補正する必要が少ないことから、気温が10°C以下の時に、一酸化炭素が増加するとして補正することにし、また気温が25°C以上の時にベンゼンが増加するとして、表5に示す方法で補正を試みた。この結果を表6及び図7~11に示す。年間値では相関係数が0.666から0.792(n=69)に改善した。また季節毎に調べると、冬季では相関係数が0.311から0.548(n=18)に、夏季では同じく0.569から0.604(n=17)に改善した。春季についても気温の低い3月の測定値が良く補正され、相関係数が0.694から0.799(n=16)にさらに良好となった。秋季については元々相関係数が0.921であり、補正後もほぼ同じ0.922(n=18)であった。

表5 気温補正等の方法

気温(t)等	一酸化炭素濃度の増加率	ベンゼン濃度の増加率
5°C以下	0.2(5-t)+1.5	1.0
5~10°C	0.1(10-t)+1.0	1.0
10~25°C	1.0	1.0
25~30°C	1.0	0.02(t-25)+1.0
30~35°C	1.0	0.04(t-30)+1.1
35°C以上	1.0	0.06(t-35)+1.3
時刻 8,9,18時	1.1	1.0

注1) 一酸化炭素の場合は、各時刻について表に設定した率で増加したものが自動測定されていると考え、各時刻の測定値を増加率で割った値を日平均して補正值(x)とした。
注2) ベンゼンの場合は、各時刻について表に設定した率で増加したものが採取されていると考え、測定されたベンゼン濃度を日平均増加率で割った値を補正值(y)とした。

表6 気温補正による季節毎の一酸化炭素濃度(x)とベンゼン濃度(y)の関係

		補正前	補正後
春季	相関係数	0.694 (n=16)	0.799 (n=16)
	回帰式	$y = 5.79x - 0.31$	$y = 7.35x - 0.93$
夏季	相関係数	0.569 (n=17)	0.604 (n=17)
	回帰式	$y = 5.50x + 0.57$	$y = 5.17x + 0.58$
秋季	相関係数	0.921 (n=18)	0.922 (n=18)
	回帰式	$y = 6.69x - 0.18$	$y = 6.77x - 0.18$
冬季	相関係数	0.311 (n=18)	0.548 (n=18)
	回帰式	$y = 1.33x + 1.65$	$y = 2.08x + 1.44$
通年	相関係数	0.666 (n=69)	0.793 (n=69)
	回帰式	$y = 4.76x + 0.47$	$y = 5.74x + 0.13$

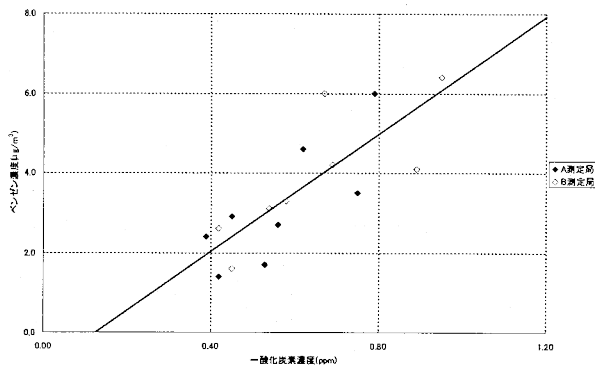


図7 気温補正後の春季の分布図

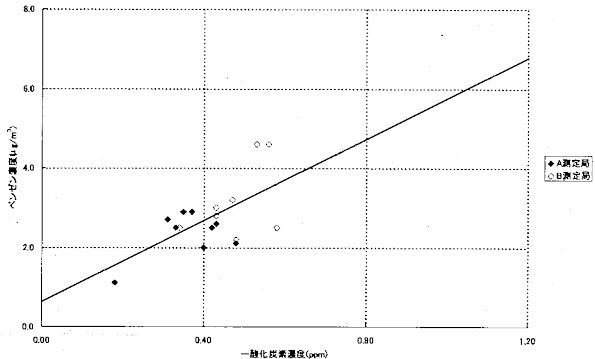


図8 気温補正後の夏季の分布図

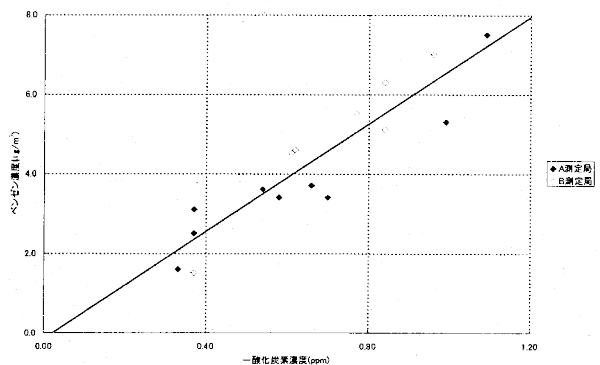


図9 気温補正後の秋季の分布図

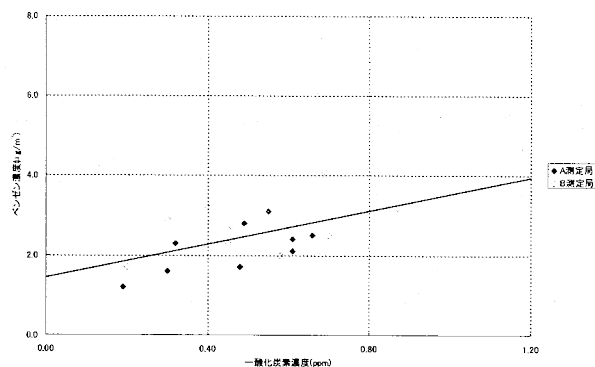


図10 気温補正後の冬季の分布図

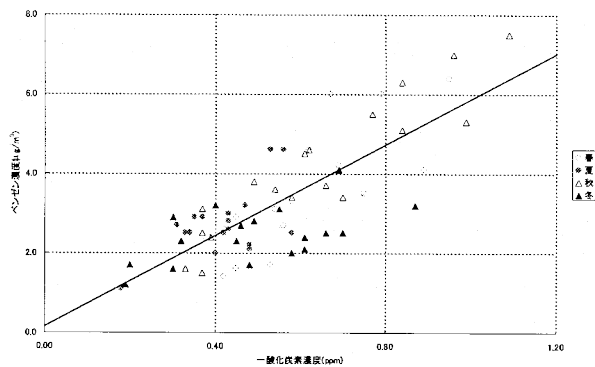


図11 気温補正後の年間の分布図

以上のことから、一酸化炭素の常時監視測定値及びベンゼン濃度を気温等で補正して、その相関の回帰式を作成することにより、ベンゼン濃度を推定することができる。これを用いて、常時監視の毎時間の測定値を自動的に演算し、ベンゼン濃度の年間値の推定ができることが明らかとなった。

ま と め

1. 一酸化炭素濃度とベンゼン濃度は、1%の危険率で有意の相関が見られた。
2. 季節別に一酸化炭素とベンゼンの関係を調べると、冬季にはベンゼン濃度が回帰式から推定される値より低濃度となり、夏季には逆の傾向があった。
3. 秋季には相関係数が非常に良好で、春季も良好であったが、夏季はやや悪く冬季は良くなかった。
4. 冬季は、アイドリング時間の増加を考慮し、夏季は、給油時に漏れるベンゼンの量を考慮して、気温等を用いて補正をすると、相関係数が改善され、一酸化炭素を指標項目として、ベンゼン濃度を容易に、しかもよ

り正確に推定することできた。

この報文は、全国環境研究会誌VOL26 NO. 4に投稿したものである。

文 献

- 1) 西原幸一：香川県環境研究センター所報, 23, 71-73, 1998
- 2) 大気汚染研究全国協議会第五小委員会編, 大気汚染ハンドブック(4)燃焼編, 260-277, コロナ社, 1969
- 3) 増田厚, 梶原秀夫, 中西準子：横浜国大環境研紀要, 26, 23-37, 2000
- 4) 伏見暁洋, 原千陽, 川島洋人, 鈴木宏典, 増田厚, 梶原秀夫, 花井義道, 中西準子：横浜国大環境研紀要, 27, 9-23, 2001
- 5) 田中敏之：資源と環境, 5, (1), 27-35, 1996
- 6) 櫻村広秋, 須山芳明, 才木義夫, 山本明夫, 氷見康二：大気汚染学会誌, 18, (5), 432-438, 1983
- 7) 才木義夫, 中沢誠：大気汚染学会誌, 25, (4), 287-293, 1990
- 8) 桜井健郎, 田辺潔, 森口祐一, 若松伸司, 針谷謙一：大気環境学会誌, 35, (6), 343-354, 2000