

大気中の芳香族炭化水素組成について

Composition of Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air

久保正弘

串田光祥

Masahiro KUBO

Mitsuyoshi KUSHIDA

はじめに

本県では、中讃地域を中心に5観測局(ただし、1局は高松市内)において、自動測定器を用いて、環境大気中炭化水素濃度を測定しているが、その非メタン炭化水素濃度は、全観測局で、昭和51年8月に出された環境指針濃度を越えている¹⁾。

非メタン炭化水素は、光化学反応性物質であり、なかでも、芳香族炭化水素はその反応性が強く、光化学オキシダント原因物質であること、また、当センターで昭和52年度に行った中讃地域の炭化水素成分組成調査で、芳香族炭化水素の非メタン炭化水素中に占める割合がおおよそ40%前後(ただし、測定を行った脂肪族炭化水素と比較した場合)であったこと²⁾などに注目し、C6~C9の芳香族炭化水素14種類について濃度調査を行い、自動測定器の非メタン炭化水素濃度との比較を行ったので、その結果について報告する。

調査、分析方法

1. 調査地点

今回の調査は、昭和52年度に調査を行った地点²⁾のうち炭化水素自動測定器の設置されている4地点および石油精製工場、化学工場の集合している1地点を選んで、昭和55年11月25日~28日にかけて調査を実施した。測定地点を図1に示した。

2. 試料採取

試料の採取は、常温で炭化水素類に対する捕集効率のすぐれているTenax G Cを内径 $5.5\text{mm}\phi$ 、長さ 20cm の硬質ガラス管に 10cm の長さに充てんしたもの(以後、Tenax管という)を用い、約 $100\text{ml}/\text{min}$ の吸引速度で60分間サンプリングを行った。なお、Tenax管の捕集効率については、Tenax管を2連に接続し、同様の吸引速度で60分間サンプリングを行い、目的物質について、1連目での捕集効率がほぼ100%であることを確認した。

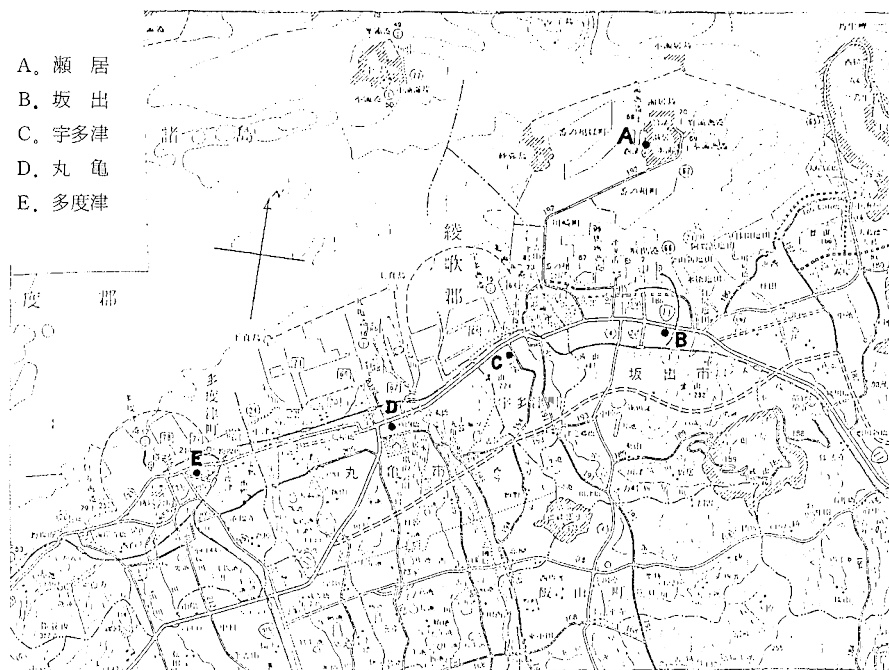


図1. 測定地点位置図

3. GC, GC-MS条件

採取を行ったTenax管を注射針を用いてGCに接続し、210~220℃の温度で加熱導入し、GC分析を行い定量した。また、同様の方法によりGC-MS分析を行い同定した。

GC条件	
装置	島津GC-4BM(4CM)*
検出器	FID
カラム	5%SP-1200+1.75%Bentone 34 クロモゾルブW AW-DMCS 60~80メッシュ 2m×3φガラス
カラム温度	50℃-130℃ 昇温3℃/min
キャリアー-N ₂	23ml/min (20ml/min)
H ₂	0.6kg/cm ² (0.7kg/cm ²)
空気	1.0kg/cm ² (1.0kg/cm ²)
感度	10 ³ ×16 (10 ³ ×16)

*:()内は4CMにおける条件

GC-MS条件	
装置	島津LKB-2091
検出器	TIM
カラム	5%SP-1200+1.75%Bentone 34 クロモゾルブW AW-DMCS 60~80メッシュ 2m×3φガラス
カラム温度	50℃-130℃ 昇温2℃/min
セルータ温度	245℃
イオン源温度	255℃
加速電圧	3.5KV
イオン化電圧	70eV
トラップ電流	50μA
スキャンスピード	5
キャリアー-He	20ml/min

4 検量方法

和光純薬工業のベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、(p-, m-, o-)キシレン、(i-, n-)プロピルベンゼン、(p-, m-, o-)エチルトルエン、(1,3,5-, 1,2,4-, 1,2,3-)トリメチルベンゼンの各特級試薬をメタノールで希釈して、混合標準液を調整し、Tenax管に1μlを注入して、試料と同様のGC分析を行い各物質ごとに検量線を作成し、検量線より各物質濃度を算出した。

結果および考察

SP-1200+Bentone 34カラムによるクロマトグラムを図2に示した³⁾。測定成分14種類のうちi-プロピルベンゼンはほとんどの地点でND(検出限界0.1ppb)であった。n-プロピルベンゼンはn-デカンとの分離が不十分であり、1,2,3-トリメチルベンゼンは未知物質との分離が不十分であった。他の11種類の炭化水素についてはGC-MSにより同定した。

各測定地点の測定結果は、同定を行った11成分についてのみ記載し、図3および表1~5に示した。各測定地点間の各成分濃度を比較すると、瀬居を除く全地点とも各成分割合はよく類似していた。瀬居は、第1日目に高濃度のベンゼンが検出されたために、各成分割合も他地点に比べてベンゼンの割合が高くなった。しかし、ベンゼン以外の成分については他の地点とほぼ類似の成分割合であった。第1日目のベンゼンが高濃度に出現した風向を調べてみるとWSWで化学工場のある方向と一致しており、何らかの関係があるものと思われる¹⁾。2日目はNW~Wの風向で、石油精製工場のある方向であったが、高濃度成分は検出されなかった。なお、この地点は自動車の通行がほとんどないところである。他の4地点については、丸亀は国道に面した位置、坂出、宇多津は国道か

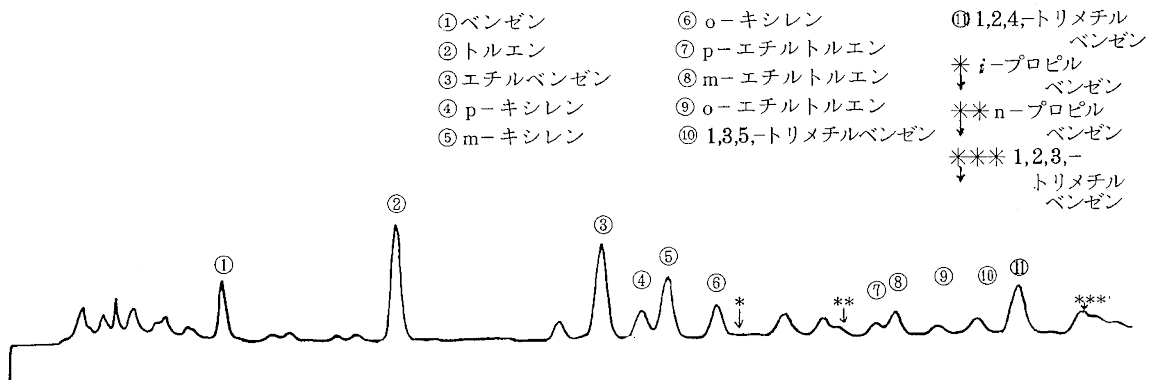


図2. 5%SP-1200+1.75%Bentone 34カラムによるクロマトグラム

ら少し南に位置し、多度津は県道から南に入った位置にある。自動車の通行量としては、丸亀、坂出、宇多津、多度津の順である。4地点における風向による濃度変化をみると、坂出、多度津は北よりの風が吹くと高くなる傾向があったが、丸亀、宇多津についてはその傾向がみられなかった。芳香族炭化水素はガソリン中に約40%含まれており、その各成分割合と自動車排ガス中に含まれる各成分割合とはよく類似していることが報告されている。¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾ 今回の測定結果は濃度の高低はあるが、これらの芳香族成分パターンとよく類似しており、4地点における炭化水素濃度は自動車排ガスの影響を強く受けているものと思われる。なお、芳香族炭化水素11成分の合計濃度の地点間比較を行うと、丸亀、坂出、宇多津、多度津、瀬居の順になった。また、全地点とも、時間帯による濃度変化は比較的少なく、日による変化、その日の天候による影響が大きいようであった。

坂出、宇多津、丸亀、多度津の測定結果と、この4地点に設置されている炭化水素自動測定器の測定データと

を比較すると、自動測定器の非メタン炭化水素中に占める芳香族炭化水素成分の割合は、6~41%と巾があったが、各地点ごとに平均すると坂出22%、宇多津16%、丸亀23%、多度津23%であり、宇多津が他地点に比べてやや低いが、全体的にはほぼ2割程度であった。¹²⁾¹³⁾¹⁷⁾ また、非メタン炭化水素濃度と各成分濃度および合計濃度との相関をとってみると、表6のとおり、5%有意水準で相関性が認められたのが、坂出では、p-エチルトルエン、m-エチルトルエン、1,3,5-トリメチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン、宇多津では、ベンゼン、トルエンエチルベンゼン、p-キシレン、m-キシレン、o-キシレン、1,2,4-トリメチルベンゼン、合計、丸亀では、トルエンを除いたすべて、多度津では、p-エチルトルエン、o-エチルトルエンを除いたすべてとであった。したがって、自動車排ガスの非メタン炭化水素濃度への影響度は、丸亀、多度津、宇多津、坂出の順であろうと思われる。なお、坂出については、自動車排ガス以外の影響もあるものと思われる。

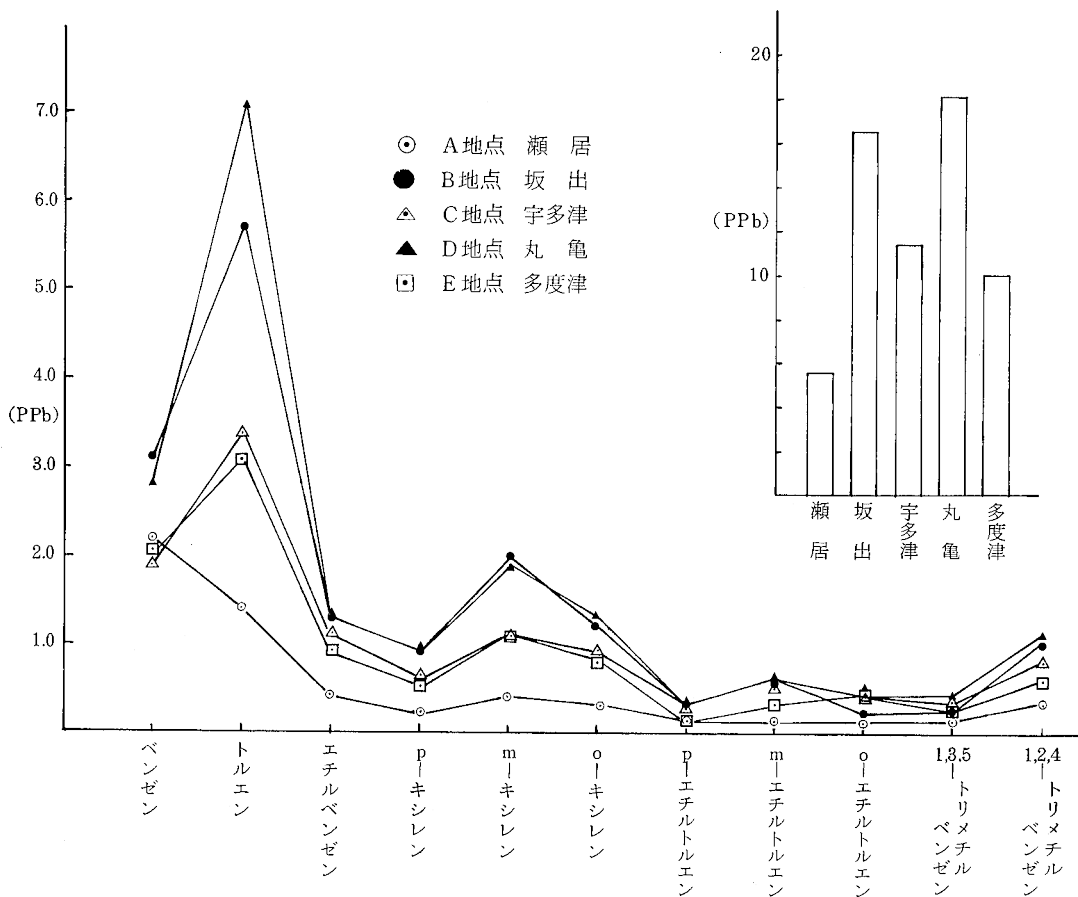


図3. 地点別芳香族炭化水素各成分濃度および合計濃度(4日間の平均値とその合計)

C. 地点 宇多津

表 3

月、日 (天候)	11月 25日 (晴れ一時雨)				11月 26日 (晴 れ)				11月 27日 (晴れのちくもり)				11月 28日 (晴れのち雨)			
	午 前		午 後		午 前		午 後		午 前		午 後		午 前		午 後	
項目	10~11時	11~12時	13~14時	14~15時	10~11時	11~12時	13~14時	14~15時	10~11時	11~12時	13~14時	14~15時	10~11時	11~12時	13~14時	14~15時
風 向	W	W	WNW	WNW	NW	NW	WNW	W	ENE	NE	NNW	NNW	NE	NE	E	ENE
風 速 (m/s)	8.6	8.3	8.5	8.1	5.6	5.1	3.6	3.5	1.4	2.3	2.9	1.9	3.2	3.2	1.9	2.1
ベンゼン	1.2	1.1	1.9	2.0	1.8	1.4	1.1	1.3	1.5	1.9	1.4	1.9	2.2	3.7	3.5	3.1
トルエン	3.1	2.8	2.8	3.8	0.9	0.8	2.5	2.7	3.4	5.2	1.2	1.6	6.3	6.7	5.1	6.0
エチルベンゼン	0.5	0.5	1.1	1.4	0.4	0.2	1.0	1.1	1.6	2.4	0.3	0.4	1.9	2.1	1.5	1.2
p-キシレン	0.3	0.4	0.8	0.9	0.3	0.1	0.5	0.4	0.7	0.8	0.2	0.2	0.9	1.3	0.6	0.6
m-キシレン	0.7	0.8	1.2	1.5	0.5	0.3	1.1	0.9	1.5	1.9	0.3	0.4	1.8	2.5	1.4	1.4
o-キシレン	0.5	0.7	1.4	1.6	0.4	0.2	0.7	0.5	1.0	1.0	0.2	0.3	1.4	2.1	0.8	0.8
p-エチルトルエン	0.5	0.2	0.2	0.2	1.0	0.1	0.1	ND	0.2	0.5	ND	0.2	0.2	0.5	0.3	0.3
m-エチルトルエン	0.9	0.5	0.7	0.6	△	0.4	0.3	0.6	0.6	1.1	0.2	0.3	0.4	0.8	0.5	0.5
o-エチルトルエン	0.6	0.3	0.4	0.3	0.7	0.2	1.0	ND	0.4	1.5	ND	ND	0.4	0.7	0.1	0.1
1,3,5-トリメチルベンゼン	0.4	0.3	0.4	0.4	0.5	0.2	0.2	0.2	0.3	0.5	ND	ND	0.2	0.6	ND	ND
1,2,4-トリメチルベンゼン	0.8	0.6	0.7	0.7	0.7	0.4	0.6	0.6	0.9	1.5	0.2	0.4	0.7	1.5	0.8	0.9
合計	73.7	62.5	88.6	101.6	56.0	32.1	70.3	62.5	92.8	142.5	28.4	41.1	122.4	170.0	106.4	108.8
非メタン炭化水素	450	530	630	480	--	--	--	--	570	560	510	420	630	760	590	600
合計/非メタン炭化水素 (%)	16	12	14	21	--	--	--	--	16	25	6	10	19	22	18	18

D. 地点 丸 亀

表 4

月、日 (天候)	11月 25日 (晴れ一時雨)				11月 26日 (晴 れ)				11月 27日 (晴れのちくもり)				11月 28日 (晴れのち雨)			
	午 前		午 後		午 前		午 後		午 前		午 後		午 前		午 後	
項目	10~11時	11~12時	13~14時	14~15時	10~11時	11~12時	13~14時	14~15時	10~11時	11~12時	13~14時	14~15時	10~11時	11~12時	13~14時	14~15時
風 向	W	W	NW	WNW	NNW	NNW	WNW	WNW	NE	NNE	NNE	N	NE	ENE	ESE	E
風 速 (m/s)	3.8	3.3	3.4	3.8	3.1	2.3	1.9	0.9	1.1	2.5	1.9	1.4	4.3	1.5	0.6	1.9
ベンゼン	2.1	1.9	2.0	2.4	1.5	1.4	2.4	2.1	2.6	2.9	2.5	2.4	5.0	5.1	5.0	3.5
トルエン	11.7	8.3	6.3	9.7	2.6	3.1	4.6	4.5	7.2	7.0	8.8	3.9	10.9	9.8	8.4	7.5
エチルベンゼン	81.9	58.1	44.1	67.9	18.2	21.7	32.2	31.5	50.4	49.0	61.6	27.3	76.3	68.6	58.8	52.5
p-キシレン	0.7	0.7	0.6	0.8	0.8	0.8	0.7	0.5	1.0	0.8	0.3	0.6	1.8	1.4	1.3	0.9
m-キシレン	5.6	5.6	4.8	6.4	6.4	6.4	5.6	4.0	8.0	6.4	2.4	4.8	14.4	11.2	10.4	7.2
o-キシレン	1.7	1.6	1.5	1.8	1.9	1.5	1.4	1.2	2.1	1.7	1.2	1.2	4.0	3.1	3.0	2.0
p-エチルトルエン	13.6	12.8	12.0	14.4	15.2	12.0	11.2	9.6	16.8	13.6	9.6	9.6	32.0	24.8	24.0	16.0
m-エチルトルエン	1.4	0.9	0.7	0.9	1.1	0.9	1.0	0.7	1.5	1.2	0.8	0.7	3.0	2.4	2.1	1.3
o-エチルトルエン	11.2	7.2	5.6	7.2	8.8	7.2	8.0	5.6	12.0	9.6	6.4	5.6	24.0	19.2	16.8	10.4
1,3,5-トリメチルベンゼン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2	0.7	0.5	0.6	0.4
1,2,4-トリメチルベンゼン	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	0.9	1.8	1.8	2.7	2.7	1.8	1.8	6.3	4.5	5.4	3.6
合計	154.5	123.5	100.9	138.8	89.6	77.0	95.8	86.8	140.8	130.8	116.1	93.3	256.8	211.8	204.0	149.8
非メタン炭化水素	560	510	470	510	470	--	--	450	700	590	480	380	1,030	800	1,140	870
合計/非メタン炭化水素 (%)	28	24	21	27	19	--	--	19	20	22	24	25	25	26	18	17

(注) 単位: 各成分上段 ppb, 下段および合計 ppbC 非メタン炭化水素: 自動測定器による濃度, 単位 ppbC

月、日(天候)	11月25日(晴れ一時雨)				11月26日(晴れ)				11月27日(晴れのちくもり)				11月28日(晴れのち雨)			
	午前		午後		午前		午後		午前		午後		午前		午後	
	10~11時	11~12時	13~14時	14~15時	10~11時	11~12時	13~14時	14~15時	10~11時	11~12時	13~14時	14~15時	10~11時	11~12時	13~14時	14~15時
項目	WSW	WSW	W	WSW	W	W	WSW	WSW	NNW	—	WNW	WNW	NNE	NNE	NE	NE
風速(m/s)	G	G	G	G	6.3	5.3	5.3	4.8	3.0	—	2.0	1.6	5.9	5.3	3.8	3.7
ベンゼン	1.9	1.2	1.7	1.3	1.6	1.2	1.6	1.6	1.9	3.1	1.8	1.7	—	2.6	3.9	3.3
トルエン	11.4	7.2	10.2	7.8	9.6	7.2	9.6	9.6	11.4	18.6	10.8	10.2	—	15.6	23.4	19.8
エチルベンゼン	0.8	0.9	1.5	1.2	3.4	1.2	1.9	1.3	4.0	3.1	1.9	3.7	—	6.8	7.7	7.2
p-キシレン	5.6	6.3	10.5	8.4	23.8	8.4	13.3	9.1	28.0	21.7	13.3	25.9	—	47.6	53.9	50.4
m-キシレン	0.2	0.2	1.1	0.4	1.0	0.7	0.6	0.4	1.2	1.2	0.7	1.8	—	1.3	1.4	1.5
o-キシレン	1.6	1.6	8.8	3.2	8.0	5.6	4.8	3.2	9.6	9.6	5.6	14.4	—	10.4	11.2	12.0
p-エチルトルエン	0.2	0.1	0.5	0.2	0.6	0.4	0.3	0.3	0.6	0.6	0.4	0.7	—	0.8	0.9	0.9
m-エチルトルエン	1.6	0.8	4.0	1.6	4.8	3.2	2.4	2.4	4.8	4.8	3.2	5.6	—	6.4	7.2	7.2
o-エチルトルエン	0.5	0.4	1.1	0.7	1.1	0.7	0.7	0.5	1.4	1.3	0.8	1.5	—	1.8	2.0	1.9
1,3,5-トリメチルベンゼン	4.0	3.2	8.8	5.6	8.8	5.6	5.6	4.0	11.2	10.4	6.4	12.0	—	14.4	16.0	15.2
1,2,4-トリメチルベンゼン	0.4	0.2	0.7	0.3	0.8	0.4	0.4	0.4	0.9	0.8	0.7	1.0	—	1.5	1.5	1.5
合計	3.2	1.6	5.6	2.4	6.4	3.2	3.2	3.2	7.2	6.4	5.6	8.0	—	12.0	12.0	12.0
非メタン炭化水素	ND	ND	0.1	ND	0.2	0.2	ND	ND	0.1	0.2	0.1	0.3	—	0.2	0.4	0.2
合計	ND	ND	0.9	ND	1.8	1.8	ND	ND	0.9	1.8	0.9	2.7	—	1.8	3.6	1.8
m-エチルトルエン	ND	0.1	0.1	0.1	0.4	0.2	0.1	0.2	0.4	0.4	0.2	0.5	—	0.4	0.6	0.5
o-エチルトルエン	ND	0.9	0.9	0.9	3.6	1.8	0.9	1.8	3.6	3.6	1.8	4.5	—	3.6	5.4	4.5
1,3,5-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	0.2	0.1	0.2	1.1	0.2	1.1	0.2	0.9	—	0.5	0.5	1.0
1,2,4-トリメチルベンゼン	ND	ND	ND	ND	1.8	0.9	1.8	9.9	1.8	9.9	1.8	8.1	—	4.5	4.5	9.0
合計	ND	ND	0.1	0.1	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1	0.3	ND	0.2	—	0.4	0.4	0.3
1,2,4-トリメチルベンゼン	ND	ND	0.9	0.9	2.7	1.8	0.9	0.9	0.9	2.7	ND	1.8	—	3.6	3.6	2.7
合計	0.5	0.3	0.4	0.5	0.8	0.7	0.5	0.4	0.6	0.8	0.3	0.9	—	0.8	1.0	1.2
合計	4.5	2.7	3.6	4.5	7.2	6.3	4.5	3.6	5.4	7.2	2.7	8.1	—	7.2	9.0	10.8
合計	31.9	24.3	54.2	35.3	78.5	45.8	47.0	47.7	84.8	96.7	52.1	101.3	—	127.1	149.8	145.4
非メタン炭化水素	200	190	210	260	270	280	270	210	—	—	—	—	610	410	420	530
合計	16	13	26	14	29	16	17	23	—	—	—	—	—	31	36	27

(注) 単位: 各成分上段 ppb, 下段および合計 ppbC

非メタン炭化水素: 自動測定器による濃度, 単位 ppbC

表 6 自動測定器の非メタン炭化水素濃度と芳香族炭化水素各成分および合計濃度との相関

物質	地点	B 地点 坂出	C 地点 宇多津	D 地点 丸亀	E 地点 多度津
	相関	r (n)	r (n)	r (n)	r (n)
ベンゼン	●	0.4063 (15)	0.6664 (12)	0.8873 (14)	0.8336 (11)
トルエン	●	0.2842 (15)	0.7256 (12)	0.4690 (14)	0.9269 (11)
エチルベンゼン	●	0.2041 (15)	0.6621 (12)	0.6468 (14)	0.8314 (11)
p-キシレン	●	0.1797 (15)	0.7978 (12)	0.8484 (14)	0.8783 (11)
m-キシレン	●	0.1900 (15)	0.7905 (12)	0.8663 (14)	0.8990 (11)
o-キシレン	●	0.2138 (15)	0.7326 (12)	0.8550 (14)	0.8934 (11)
p-エチルトルエン	●	0.7261 (15)	0.2187 (11)	0.9443 (14)	0.4699 (6)
m-エチルトルエン	●	0.5142 (15)	0.2251 (12)	0.8850 (14)	0.8282 (10)
o-エチルトルエン	●	0.4733 (15)	0.0379 (10)	0.6299 (14)	0.3052 (7)
1,3,5-トリメチルベンゼン	●	0.9182 (10)	0.3466 (8)	0.9299 (14)	0.7643 (9)
1,2,4-トリメチルベンゼン	●	0.5898 (15)	0.5978 (12)	0.9248 (14)	0.9330 (11)
合計	●	0.3332 (15)	0.7566 (12)	0.8730 (14)	0.9271 (11)

(注) ●: 5%有意水準で相関性が認められたもの

まとめ

1. 5測定地点とも芳香族成分の濃度パターンは、自動車排ガスの組成とよく類似しており、自動車通行量の多い順に濃度も高くなった。
2. 非メタン炭化水素中に含まれる芳香族炭化水素の割合は約2割であり、非メタン炭化水素濃度と各芳香族成分濃度との間には相関性がみられ、自動測定器の非メタン炭化水素濃度は自動車排ガスの影響を強く受けているものと思われる。

文 献

- 1) 香川県：昭和54年度大気汚染・水質汚濁調査結果，p 45，(1980)
- 2) 広瀬秀雄，増井武彦，他：香川県公害研究センター所報，2，65，(1977)
- 3) 日本環境衛生センター：昭和54年度環境庁委託研究報告書悪臭物質の測定等に関する研究，p 161，(1980)
- 4) 近本武次，迫田吉之助：大気汚染研究，12，7，5，(1977)
- 5) 薩摩林光，中沢雄平：第19回大気汚染学会講演要旨集，p114，(1978)
- 6) 俣野顕憲，劔持章子，他：第21回大気汚染学会講演要旨集，p132，p170，(1980)
- 7) 植村達夫，村山等，他：第21回大気汚染学会講演要旨集，p259，p260，(1980)
- 8) 今村清，藤井徹：第19回大気汚染学会講演要旨集，p820，(1978)
- 9) 桑田一弘，山崎良明，他：大気汚染学会誌，14，5，19，(1979)
- 10) 堀本能之：大気汚染学会誌，14，6，21(1979)
- 11) 香川県：昭和54年度環境庁委託業務ベンゼン発生源等調査結果報告書，(1979)
- 12) 今村清，藤井徹：大阪府公害監視センター所報調査研究編，p77，p85，p93，(1975)
- 13) 大井明彦，中村清一，他：大気汚染学会誌，14，3，16，(1979)
- 14) 泉川碩雄，茅島正資，他：第21回大気汚染学会講演要旨集，p171，(1980)
- 15) 須山芳明，中沢誠，他：第20回大気汚染学会講演要旨集，p200，(1979)
- 16) 岩本真二，森田邦正，他：大気汚染研究，10，4，442，(1975)
- 17) 澤武次，迫田吉之助：大気汚染研究，10，4，168，(1975)