

自動測定装置を用いた臨海工業地域（浮島地区） における炭化水素の連続測定調査

Continuous Determination of Hydrocarbons in Air at Industrial Area of Kawasaki City by Automatic Analyzer

高 橋 篤 Atsushi TAKAHASHI

1 緒 言

大気中の炭化水素は、化学的な見地からは鎖式炭化水素としてパラフィン系炭化水素、オレフィン系炭化水素、アセチレン系炭化水素が、環式炭化水素としては芳香族炭化水素、脂環族炭化水素などが存在する。この他、誘導体としてはアミノ基、水酸基、ハロゲン、酸素、等を含んだ化合物も存在する¹⁾。これらの多種の炭化水素は人体にたいしては、それ自身による中毒や発癌性などの影響の他に、窒素酸化物との光化学反応により生ずる光化学大気汚染による影響もある。以上のような大気中の汚染質としての炭化水素の調査は非メタン炭化水素計を別とすれば、従来より、真空補集瓶、あるいはバッグ内に大気を採取する方法²⁾で行なわれてきた。いずれにしても、これらの方法では人力によりコック等を開いて大気を補集するのであるから、深夜あるいは長期におよぶ調査の場合には人手の負担が大きく、一地点でせいぜい数検体を取り、それらの測定値をその地点の代表値としているわけである。しかしながら大気中の炭化水素濃度はたえず変動しているため、どの値をもって代表値と決定するかは非常に困難だと考えられる。特に発生源近傍において濃度をみる場合には、濃度変動が非常に大きいため³⁾ 試料の数はできるだけ多いほうが望ましい。しかし従来の人手にたよる方法では試料数にはおのずと限界があり、そこに、試料の補集から分析、定量まで自動化した連続測定装置の存在意義が生まれてくる。一般に大気中の炭化水素は、石油関連工業、塗装業、自動車排ガス等⁴⁾ 多くの発生源から、多成分の炭化水素が発生しており⁵⁾ ひとくちに自動

分析といっても、その実用化はそれほど容易ではない。考え方としては⁶⁾ 吸着剤を用いて大気中の炭化水素を一定量吸引補集し、その後加熱追い出しで、ガスクロマトグラフへ導入し分析するという、最も常識的な手法を用いて、それらの行程をコンピュータで制御し、一定時間ごとに繰り返せばよい。⁷⁾ 当研究所では以上のような考え方をもとに、連続炭化水素測定装置を1982年に開発導入し、以来調査を進めてきたところである。

今回は、炭化水素の発生源の一つとして重要な石油関連工業が多く立地している、川崎市浮島地区に本装置を設置し、光化学大気汚染が発生しやすい夏期に、のべ10日間にわたり連続測定調査を行なったところ、エチレンを始めいくつかの炭化水素について特徴ある濃度推移をみつけることができたので報告する。

2 調査方法

2.1 調査地点

川崎市川崎区浮島町4-1

2.2 調査期間

1986年7月30日-8月9日

2.3 測定方法

1) 概 要

この装置は大気中の炭化水素を濃縮装置（AG A-100×2台）により一定量吸引補集し、加熱追い出した炭化水素をガスクロマトグラフ（GC 9A×2台）により分析、定量する。この一連の行程をデータ処理装置（CR2AX）で時間制御

し、30分に1回繰り返して連続自動分析する。

2) 仕様

2-1) 測定成分

ガスクロ#1 C2-C5 脂肪族炭化水素

ガスクロ#2 C6-C8 芳香族炭化水素

2-2) 分析方法

カラム: ガスクロ#1, 活性アルミナ60/80
メッシュ, 3φ×2m

ガスクロ#2, シンクロムF51+ベン
トン34(6+4%), シマライトDM
CS80/100メッシュ, 3φ×2m

昇温条件: ガスクロ#1, 45℃を1分間保持, 7
℃/分で100℃に昇温1分間保持, 40
℃/分で220℃に昇温2分間保持。
ガスクロ#2, 50℃を4分間保持, 6
℃/分で80℃に昇温2分間保持, 10℃
/分で100℃に昇温3分間保持。

2-3) 試料濃縮方法

濃縮装置#1: 吸着剤, 活性アルミナ(60/80
メッシュ) 2φ×2cm及びカーボンモリキュラシ
ープ3φ×4cm。吸着温度, 電子クーラーによる
低温吸着, 0℃以下, 濃縮量, 200ml。マスフ
ローコントロールバルブにより毎分100mlに制
御。ポンプによる吸引圧力, -350mmHg一定。
脱着温度, 250℃。バージ, 窒素ガスによる濃縮

バージ機構付。濃縮装置#2: 吸着剤, アドソル
ブP-1(60/80メッシュ), 3φ×1.5cm。
吸着温度, 室温。脱着温度, 180℃。濃縮量, 500
ml。井下#1と同じ。

2-4) データ処理装置: 島津CR2A(X),
2チャンネルモジュールINP-RA, カレン
トループ, デジタルI/O付。

3) 動作方法

CR2Aのベーシックプログラムが時間を管理
し, 毎0時と30分時になると, GC9AとCR2
Aのスタートを命令する。CR2Aはスタートと
同時にタイムプログラムが進行し濃縮装置のコン
トロールをデジタルI/Oを通して行う。GC9
Aもスタートと同時に昇温プログラムとタイムプ
ログラムが進行し, タイムプログラムのEVENT
出力により濃縮装置の試料導入バルブをコント
ロールする。

3 結果

調査結果の概要を表1および図1に示す。なお
最低濃度は各炭化水素とも定量限界以下(0.2
ppb)であった。またエチレン, iペンタン, ト
ルエンの全測定期間中の濃度推移を図2から4に
示す。

表1 測定結果の概要

成分名	平均値	最大値	測定回数
エタン	6.4	260	447
エチレン	16.4	1436	447
プロパン	15.7	904	447
プロピレン	4.0	185	446
iブタン	6.2	423	444
nブタン	10.2	906	445
アセチレン	0.6	14.5	445
iペンタン	13.3	760	446
nペンタン	7.7	453	445
ベンゼン	5.6	109	454
トルエン	7.5	75.6	455
eベンゼン	1.1	10.7	455
pキシレン	0.5	7.8	448
mキシレン	1.8	25.1	449
oキシレン	1.0	12.0	455

注) 単位ppb

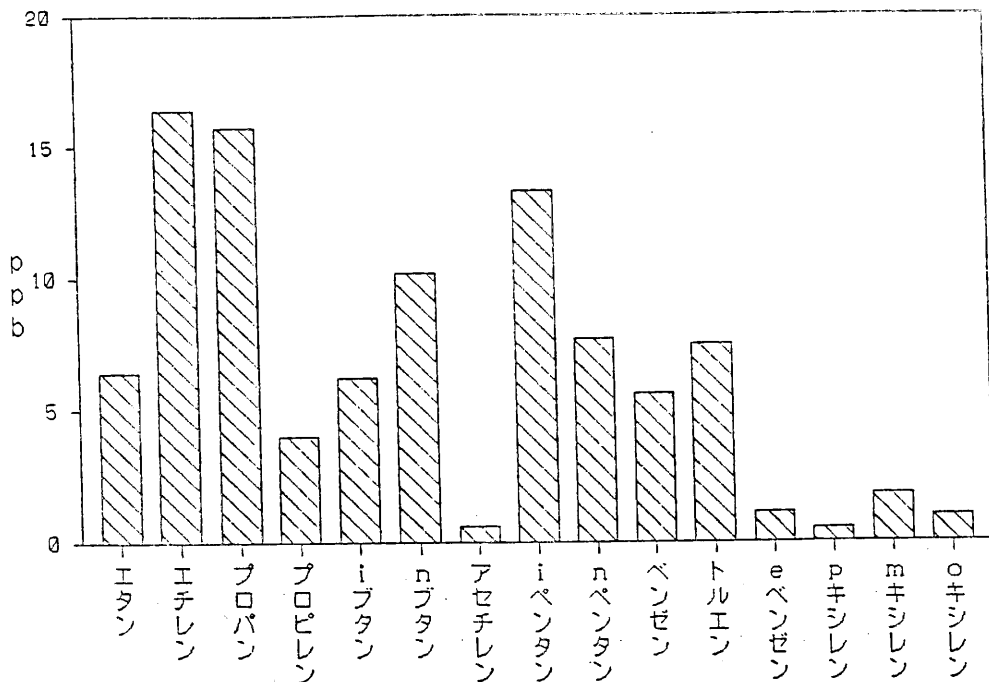


図1 浮島の平均炭化水素濃度

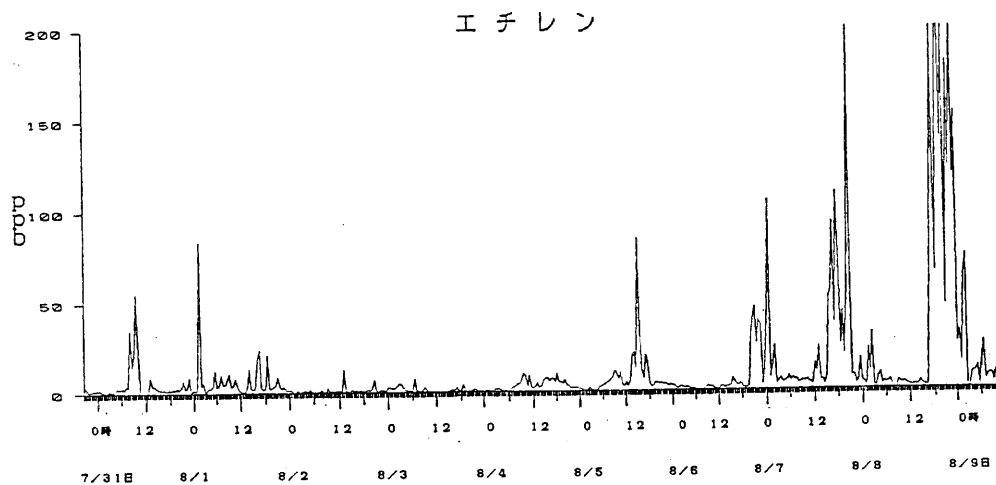


図2 全測定期間中の炭化水素濃度変化

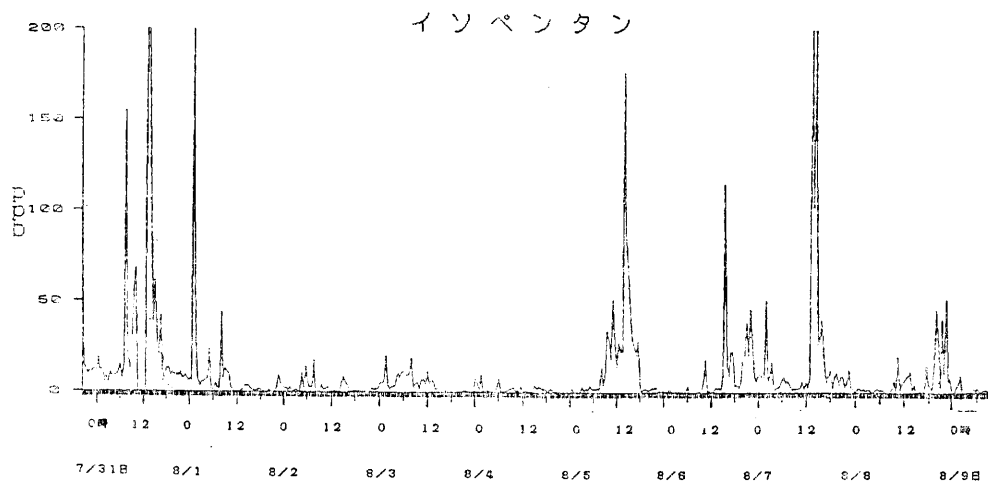


図3 全測定期間中の炭化水素濃度変化

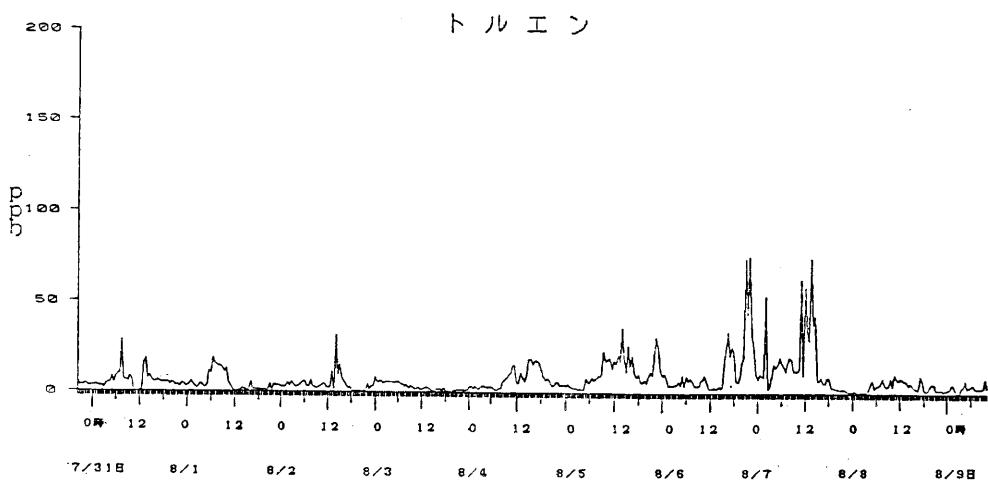


図4 全測定期間中の炭化水素濃度変化

4 考察

4.1 成分別平均濃度の特徴

表1および図1に示したように平均濃度はエチレンが最も高く、次いでプロパン、iペンタン、nブタンの順で、いずれも10 ppb以上を示しており、以上の4成分だけで全成分の合計の50%以上を示していた。また期間最高濃度も1位はエチレンの1436 ppb(8月7日20時30分)、2位はnブタンの906 ppb(8月1日1時)、3位はプロパンの904 ppb(同)、4位はiペンタンの760 ppb(8月7日14時30分)と同じような成分が占めていた。いずれにしても、これらの高濃度成分は石油関連工業を主としている調査地区の産業形態を反映している⁸⁾と考えられる。

4.2 濃度推移の特徴

図2に示すとおり100 ppb以上の高濃度を記録した回数はエチレンが最も多く14回あり、それらはすべて17時30分から23時30分の夕刻から夜間に記録されている。次はiペンタン(図3)の10回で、うち8回は13時から14時30分の間の昼間に記録されている。プロパンは100 ppb以上を9回記録しており、そのうち7回は18時30分から1時の夜間に記録されている。次はnブタンの7回であり、うち4回は夜間に、2回は13時から14時の間に記録されている。トルエンは100 ppb以上

の高濃度はなく最高値でも75.6 ppbであるが、芳香族では最も高濃度であり、近傍に発生源のない場合の一般的な濃度推移を示しているといえよう(図4)。以上まとめると、ガソリン蒸発成分に由来すると推察されるiペンタンは昼間に、石油化学プラントに由来すると考えられるエチレンは夜間にそれぞれ高濃度を示す傾向がうかがえる。

4.3 炭化水素成分分布の特徴

iペンタンが期間最高濃度を記録した8月7日(木)14時30分における炭化水素15成分の分布状況を図5に示す。ペンタン類とブタン類が高濃度であり、ガソリン蒸発成分と類似している⁹⁾したがってガソリン出荷施設あるいは貯蔵施設の影響が考えられる。エチレンが最高濃度を記録した8月7日20時30分の成分分布(図6)では、エチレンのみ極端に高濃度でありエチレンプラントの影響と考えられる。エタン、プロパン、nブタンが最高濃度を記録した8月1日(金)1時の成分分布は(図7)、これらの成分の他にペンタン類も高濃度であり、種類の異なる複数の発生源の影響を受けたと考えられる。プロパンが高濃度を示した7月30日(水)22時の成分分布(図8)ではプロパンのみ高濃度であり、このような成分分布は何回か記録されており、プロパン単独の発生源の存在が考えられる。

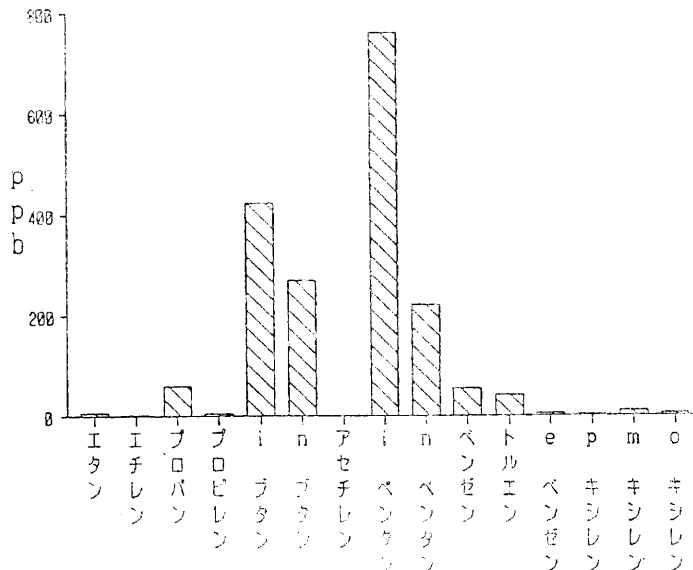


図5 8月7日、14時30分の炭化水素成分分布

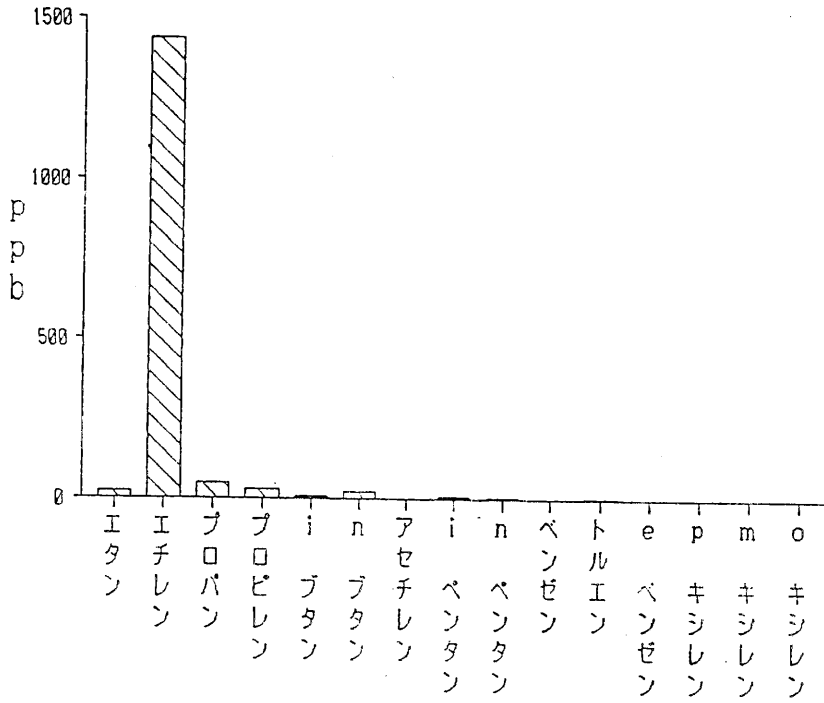


図6 8月7日, 20時30分の炭化水素成分分布

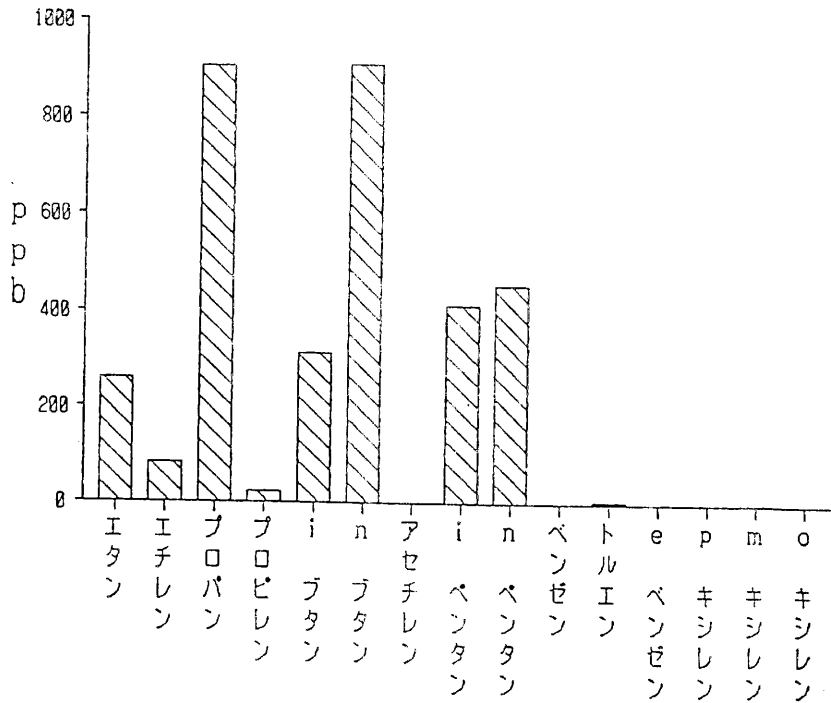


図7 8月1日, 1時の炭化水素成分分布

