



Title	空気質に関する研究
Author(s)	三上, 秀人; 大高坂, 松城
Description	第2回衛生工学シンポジウム (平成6年11月10日 (木) -11日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 4 空調・エネルギー . 4-3
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 2, 131-136
Issue Date	1994-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7598
Type	departmental bulletin paper
File Information	2-4-3_p131-136.pdf



4-3

空気質に関する研究

○三上 秀人, 大高坂 松城 (新菱冷熱工業(株))

1. はじめに

現在、大気中において2500種以上の微量化学物質の存在が確認されている。これら微量成分はガス、粒子状物質、イオンなどの状態で存在し、その構成は時間・場所により異なることが知られている。例えば森林においては樹木等から微量成分が放出され、都市部においては自動車等から化石燃料由来の微量成分が放出される。また、室内においては、人体への影響が懸念される空気汚染物質としてラドン娘核種、ホルムアルデヒド、アスベスト、揮発性有機化合物(VOC)等の微量成分が注目されている。

本研究は、空気中の微量成分の構成から空気質を定義することを目的としている。本報では中沸点有機化合物に注目し、ガスクロマトグラフィー/質量分析計(以下GC/MS)により森林や室内空気の定性分析を行ったのでその結果を報告する。

2. 場所による空気中の成分の相違

2.1 測定方法

(1) 測定概要

1993年3月11日から5月26日の間、茨城県にある筑波山(山頂, 中腹, キャンプ場)及び筑波山中の樹木近傍(アオキ, 山桜, 杉, ヒノキ, 松), 千葉県銚子市の海岸, 茨城県つくば市内の公園及び当社研究所において空気中の微量有機化合物を捕集し, GC/MSで定性分析を行った^{1), 2), 3)}。

(2) 捕集方法

図-1に示すように捕集管をエアポンプに接続し, 流量約100ml/minで4時間大気を通気して空気中の有機化合物を捕集する。捕集後, 捕集管の両端を黄銅製キャップで密閉して保存・運搬する。装置仕様を以下に示す。

- ・吸着剤: Tenax TA (20/35mesh)
- ・捕集管: CHROMPACK社製サンプルチューブ(内径3mm, 外径6mm, 長さ160mmのガラス管)に吸着剤0.08gを充填し, 両端に石英ウールを充填したもの
- ・ポンプ: 柴田科学製PMP-05D型エアポンプ

(3) 分析方法

分析装置の概要を図-2に示す。(2)で示した捕集管をGC/MSに接続した試料導入装置に装着する。次に捕集管内の有機化合物を加熱脱着し, 試料導入装置内に液体窒素により-100°Cに冷却濃縮する。その後250°Cまで急速に加熱(約15°C/sec)してGC/MSに

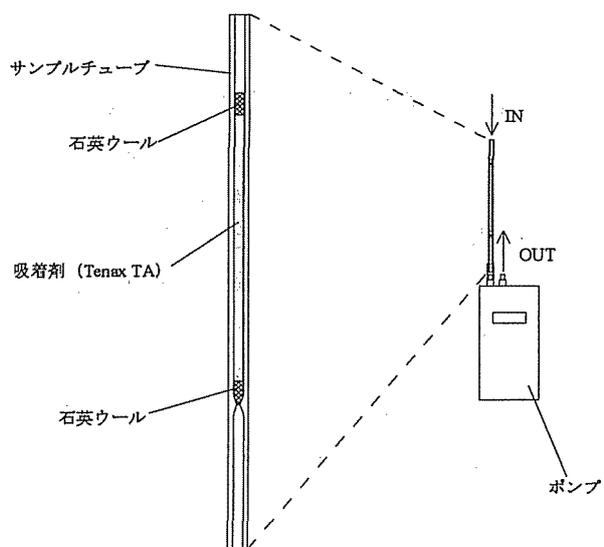


図-1 捕集装置

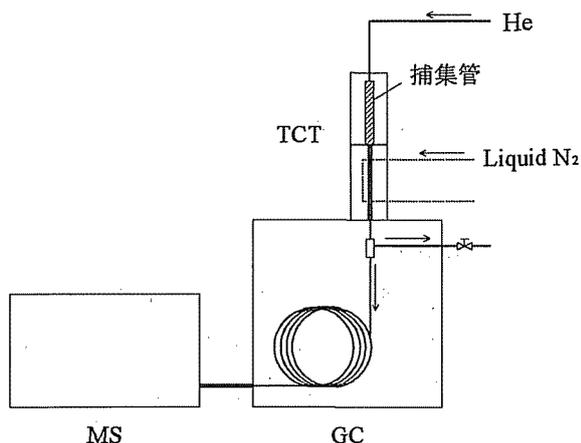


図-2 分析装置概要

試料を導入する。分析装置仕様及び条件を以下に示す。

- ・試料導入装置：CHROMPACK 社製 TCT
- ・GC/MS：Hewlett Packard 社製
HP-5890 型 (GC)
HP-5989A 型 (MS)
- ・カラム：キャピラリーカラム OV-1
(内径 0.32mm, 長さ 40m, 膜厚 0.4 μ m)
- ・カラム温度：80 $^{\circ}$ C(10min) $\xrightarrow{5^{\circ}$ C/min \rightarrow 200 $^{\circ}$ C
 $\xrightarrow{20^{\circ}$ C/min \rightarrow 250 $^{\circ}$ C(10min)
- ・キャリアガス流量：1.2ml/min
(試料導入時10ml/min)

2.2 測定結果

分析の結果、同定出来た有機化合物を表-1 に示す。本報では有機化合物の発生源を人工発生源と自然発生源に大別し、文献⁴⁾を参考にして発生源別に分類した。有機化合物に対する発生源の寄与が不明の物質、及び発生源が不明の物質はその他に分類した。

次に表-1 の分類にしたがって、各捕集地点における有機化合物の構成比を図-3 に示す。縦軸の樹木名は筑波山中のそれぞれの樹木の近傍で捕集したことを示す。また、各捕集地点における人工発生源起源、自然発生源起源それぞれにおける主な構成物質名を表-2 に示した。

図-3 の樹木近傍の空気の測定結果より、ア

表-1 同定した大気中の微量有機化合物

発生源	分類	物質名	
人工源	芳香族炭化水素	Benzene	
		Toluene	
		Ethylbenzene	
		Xylene	
		Styrene	
		Methylethylbenzene	
		Phenol	
		Trimethylbenzene	
		Dimethylethylbenzene	
		Phenylethanone	
		Methylnaphthalene	
		Diphenylmethanone	
		Benzoic acid phenyl ester	
		Diphenylethanone	
		人工源	脂肪族炭化水素
Octane			
Nonane			
Decane			
Undecane			
Dodecane			
Tridecane			
Tetradecane			
Pentadecane			
人工源	塩素化合物		
		Chlorobenzene	
		Dichlorobenzene	
自然源	テルペン	Tricyclene	
		alpha.Pinene	
		Camphene	
		Sabinene	
		beta.Pinene	
		beta.Myrcene	
		Ocimene	
		delta.3-Carene	
		alpha.Terpinene	
		Limonene	
		gamma.Terpinene	
		gamma.Terpinolene	
		Camphor	
		Azulene	
		Longifolene	
	自然源	アルデヒド・ケトン	Methylpentenone
			Nonanal
			Decanal
	自然源	アルコール	Octenol
			Hexenol
Nonenol			
自然源	有機酸	Decanoic acid	
		Dodecanoic acid	
不明		Propanoic acid butyl ester	
		Benzaldehyde	
		Dihydroindene	
		Phenylglyoxylic acid	
		Benzofurandione	
		Isobenzofurandione	
Phenylmaleicanhydride			

() 内は捕集日

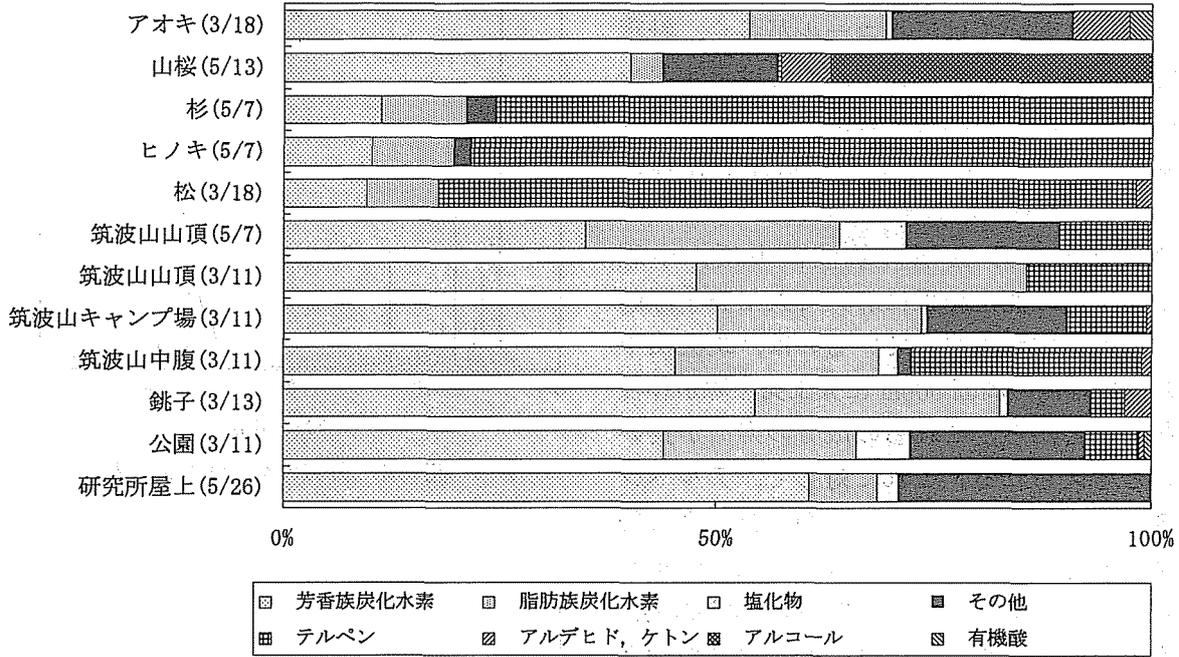


図-3 各捕集地点における物質種別構成比

表-2 各捕集地点における物質構成比[%] (同定物質を100%とする)

	アオキ(3/18)		ヒノキ(5/7)		筑波山山頂(3/11)		銚子(3/13)	
人工源	Toluene	9.34	Toluene	5.01	Toluene	21.59	Toluene	18.90
	Phenylethanone	7.85	Heptane	4.76	Heptane	15.99	Xylene	13.62
	Xylene	6.62	Styrene	1.09	Xylene	15.72	Heptane	12.25
	Styrene	5.74	Octane	1.01	Octane	11.46	Benzene	10.08
	Benzene	5.47	Benzene	0.96	Nonane	8.00	Octane	6.11
自然源	Decanal	4.02	Sabinene	30.80	alpha. Pinene	4.18	Sabinene	3.07
	Nonanal	2.56	beta. Myrcene	10.86	delta. 3-Carene	2.41	Nonanal	1.70
	Decanoic acid	2.41	Limonene	7.73	alpha. Terpinene	1.56	Decanal	1.34
			gamma. Terpinene	7.69	Limonene	1.56	delta. 3-Carene	0.66
		alpha. Pinene	4.88	Tricyclene	1.42			
人工源	山桜(5/13)		松(3/18)		キャンプ場(3/11)		公園(3/11)	
	Xylene	15.97	Toluene	4.34	Toluene	21.06	Toluene	14.23
	Ethylbenzene	13.84	Heptane	4.07	Heptane	9.50	Phenylethanone	8.95
	Toluene	7.18	Octane	2.14	Xylene	7.31	Heptane	7.29
	Methylethylbenzene	1.11	Benzene	2.08	Benzene	6.15	Xylene	7.09
自然源	Decane	1.08	Xylene	1.76	Ethylbenzene	5.29	Nonane	6.35
	Hexanol	21.02	beta. Pinene	24.55	Camphor	3.40	Sabinene	4.52
	Octenol	15.78	beta. Myrcene	22.73	Sabinene	2.32	Dodecanoic acid	0.78
	Pentenone	5.35	alpha. Pinene	22.27	delta. 3-Carene	0.66	Limonene	0.76
	Nonanal	0.47	Limonene	5.66	gamma. Terpinene	0.61	Nonanal	0.59
Azulene	0.29	Camphene	2.21	Nonanal	0.56	alpha. Terpinene	0.57	
人工源	杉(5/7)		筑波山山頂(5/7)		筑波山中腹(3/11)		研究所屋上(5/26)	
	Toluene	4.51	Toluene	15.90	Toluene	21.08	Toluene	21.99
	Heptane	4.43	Heptane	11.39	Heptane	11.03	Phenylethanone	12.77
	Octane	3.26	Dichlorobenzene	7.72	Xylene	6.97	Xylene	7.57
	Xylene	2.05	Xylene	7.28	Benzene	6.29	Ethylbenzene	4.83
自然源	Benzene	1.12	Nonane	6.96	Ethylbenzene	5.41	Phenol	4.12
	Sabinene	25.7	Sabinene	5.49	alpha. Pinene	9.82	検出されず	
	delta. 3-Carene	13.7	Tricyclene	0.95	Camphene	4.88		
	beta. Myrcene	12.6	Limonene	0.95	Longifolene	4.35		
	alpha. Pinene	4.9	gamma. Terpinene	0.77	Sabinene	2.55		
alpha. Thujene	4.4	delta. 3-Carene	0.72	Dacanal	1.11			

オキにおいてはアルデヒド・ケトン及び有機酸、山桜においてはアルコールが多く、針葉樹である杉、ヒノキ、松においてはテルペンが多い傾向が見られた。また、表-2より針葉樹におけるテルペン類の構成比が樹種によってそれぞれ異なる結果を得た。

表-2の3月11日の筑波山山頂、中腹、キャンプ場の測定結果において人工発生源起源成分の構成が類似しているのは、筑波山中腹の捕集地点の周囲500mに人工発生源が存在しないことから、これらの成分の寿命が長いためと考えられる。これに対して、テルペンの割合が筑波山において優占的に存在する針葉樹の測定結果と比較して低いのは、テルペンの寿命が非常に短いためであると思われる。

銚子で捕集した空気には、船舶や車の排ガスと思われる物質が多く、海の臭いと思われるような成分は検出できなかった。この理由として、海の臭い成分は硫黄化合物やハロゲン化合物であり、濃度が非常に低いためであると考えられる。

以上の測定結果より、空気中の有機化合物の構成は周辺の植生や人間活動等の発生源の影響によって大きく左右されると考えられる。

3. 室内空気と外気の成分の相違

3.1 測定方法

室内空気と外気の空気中の有機化合物の成分の差異を調べるために、1993年5月26日に当社研究所屋上で外気取入口付近と同所内の喫煙区画と禁煙区画の空気を捕集し、同日にGC/MSで分析した。捕集・分析条件は前項の実験と同じである。なお、喫煙区画と禁煙区画は仕切られていない。

3.2 測定結果

分析して得られたクロマトグラムを図-4~6に示す。図から分かるように、室内空気の方が外気よりピーク数が多く、ピーク面積も大きい。これは、室内での人間活動、あるいは建材から有機化合物が発生しているため

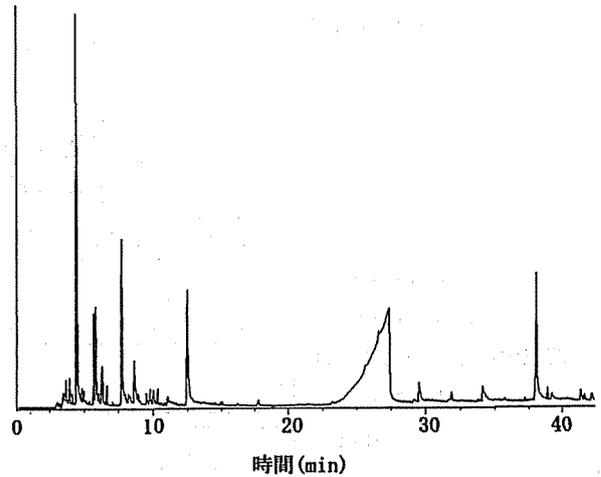


図-4 外気のクロマトグラム

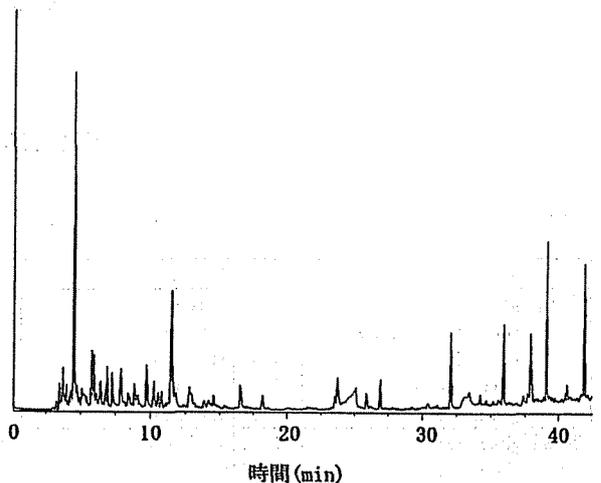


図-5 室内空気 (禁煙) のクロマトグラム

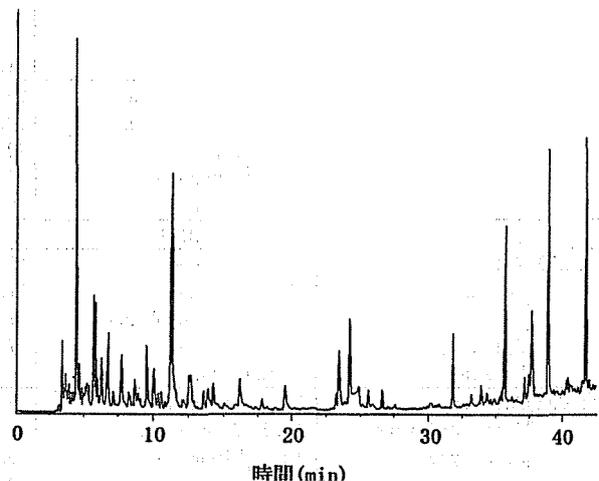


図-6 室内空気 (喫煙) のクロマトグラム

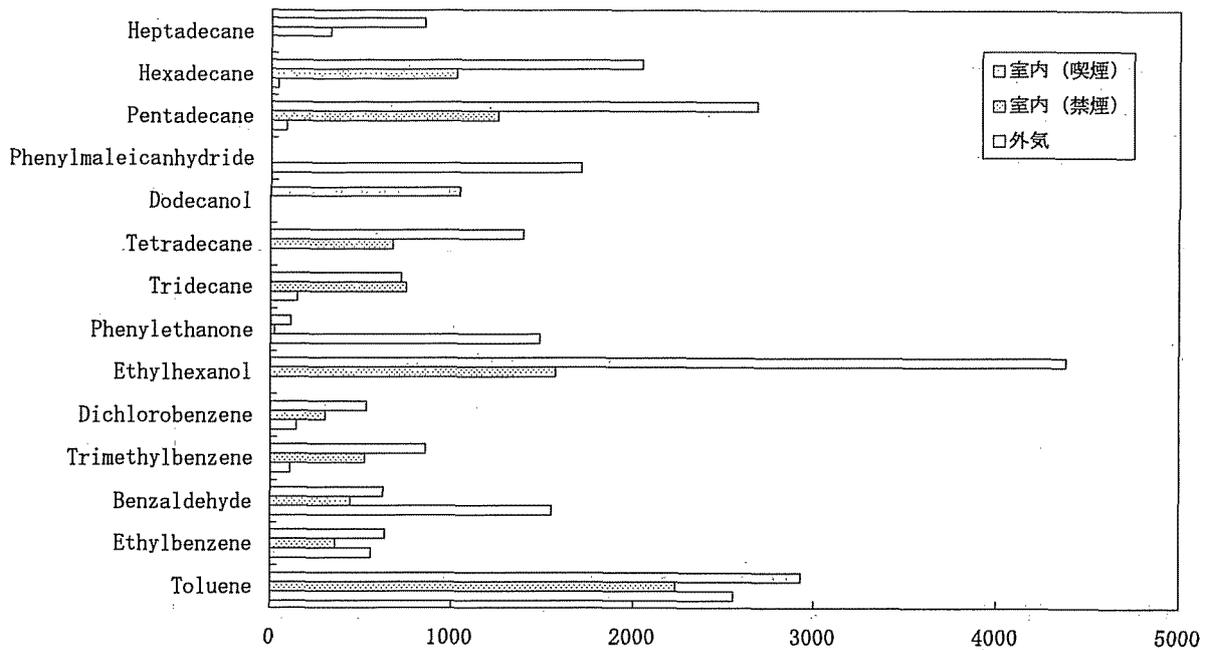


図-7 代表的な物質のピーク面積

であると考えられる。

なお、図-4の27min頃の大きなピークは物質のピークではなく、吸着剤が日光によって光分解した成分と思われる⁹⁾。

また、クロマトグラムから代表的な物質を抽出し、各試料におけるそれぞれのピーク面積を比較した結果を図-7に示す。本分析は、それぞれのピーク面積を試料間で比較できるように同じ日に分析を行った。外気に比べ室内空気の方がピーク面積の小さかった物質はBenzaldehyde, Phenylethanone, Phenylmaleicanhydride等である。これらの物質は室内での反応あるいは沈着によって消滅したと考えられる。これに対し、外気に比べ室内空気の方がピーク面積の大きかった物質はEthylhexanol, Tridecane, Tetradecane, Pentadecane, Hexadecane, Heptadecane等である。これらの物質は禁煙区画より喫煙区画内で大きくなっており、発生源としてタバコの寄与が大きいと考えられる。

4. まとめ

本報ではこれからの一連の空気質に関する研究の第1報として、空気中の微量成分の中で有機化合物に注目し、いろいろな場所の空気中の有機化合物を捕集し、定性分析を行った。

大気中にはさまざまな有機化合物が存在し、それらの濃度は、発生源や気象、時刻等の複雑な要素に大きく依存し、それらは紫外線や $\text{HO}_2\cdot$, $\text{OH}\cdot$, O_3 , NO_x 等と反応して別の物質に変化する^{4),6)}。特に樹木から放射されるテルペン類は、芳香族炭化水素や脂肪族炭化水素に比べてそのライフタイムは短く、従って自然発生源からの距離が大きくなると急激にその濃度は減少する。本報での測定でも筑波山の空気中のテルペン類の割合は針葉樹における割合より非常に低かった。また、高湿度及び富オゾン下ではテルペンが吸着剤表面で反応することが知られており⁷⁾、今後捕集法を検討する必要がある。

室内空気と外気の分析では室内で有機化合物が発生するために室内の空気の方が有機化合物濃度が高かった。また、室内においても喫煙区画の濃度は禁煙区画より高く、タバコが室内での有機化合物の重要な発生源であることが明らかになった。

近年欧米では揮発性有機化合物 (VOC) がシックビル症候群の主要因とされており、WHOが長期低濃度曝露に関する目標値を示している (表-3)。一般に芳香族炭化水素や塩素化合物等人工発生源起源の有機化合物は人体に悪影響を及ぼし、テルペン類等の自然発生源の有機化合物は人体に好影響を与えていると言われているが、トルエン、キシレン等一部を除いて大部分の有機化合物の健康に対する影響に関してはよく分かっていないのが現状である。テルペン類についても、長期曝露時、或いは反応生成物の健康に対する影響についての調査はまだ行われていない。そこで、今後は有機化合物の定量分析、発生源の調査、大気中での反応及び人体への影響について研究していく予定である。

表-3 WHOによるVOCに関する長期低濃度曝露の目標値⁸⁾

VOCの分類	濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
脂肪族炭化水素	100
芳香族炭化水素	50
塩素化合物	30
テルペン	30
エステル	20
アルデヒド・ケトン (ホルムアルデヒドを除く)	20
その他	50
合計 (目標値)	300

(注) 個々の物質の濃度は属する種類の濃度の50%を越えてはならない。また、VOC全量の10%を越えてはならない。

参考文献

- 1) 田中敏之：大気中 ppb レベルの揮発性有機化合物分析のための Tenax GC 捕集管の性能について，大気汚染学会誌，19 (1984)，pp. 439～445
- 2) 田中敏之：吸着捕集した大気試料のキャピラリーカラムへのスプリットレス試料導入法，大気汚染学会誌，21 (1986)，pp. 305～311
- 3) 田中敏之：首都圏市街地における揮発性有機化合物の大気汚染状況と発生源の識別，環境化学，3-3 (1993)，pp. 555～560
- 4) T. E. Graedel, Donald T. Hawkins, Larry D. Claxton : Atmospheric Chemical Compounds (1986), ACADEMIC PRESS, INC
- 5) 加藤龍夫, 石黒智彦, 重田芳廣：悪臭の機器測定，pp. 51～61，講談社
- 6) 大喜多敏一：大気保全学 (1988)，pp. 117～131，産業図書
- 7) F. Jüttner : Cryotop technique for the quantitation of monoterpenes in humid and ozone-rich forest air (1988), Journal of Chromatography
- 8) WHO Regional Office for Europe : Air Quality Guidelines (1987), WHO Regional Publication