

山口市における環境大気中の Methyl tert - Butyl Ether (MTBE) の測定

山口県環境保健研究センター

梅本 雅之・弘中 博史*・杉山 邦義
竹林 健二

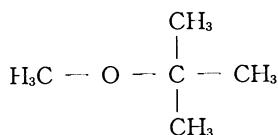
Determination of Methyl tert - Butyl Ether (MTBE) in Ambient Air at Yamaguchi City

Masayuki UMEMOTO, Hiroshi HIRONAKA, Kuniyoshi SUGIYAMA
Kenji TAKEBAYASHI

Yamaguchi Prefectural Research Institute of Public Health

はじめに

Methyl tert - Butyl Ether (MTBE) は、オクタン価向上のため、プレミアム (ハイオク) ガソリンの添加剤として大量に使用されている。図1に示すように、分子中に酸素を含み、ガソリンに添加することによって燃焼効率も向上することから、自動車排ガス中の一酸化炭素や炭化水素の排出削減が可能となる。米国では大気汚染防止のため、1970年代の終わりごろから使用されてきたが、近年地下タンクからのガソリン漏洩に伴うMTBEによる地下水汚染が各地で起きており¹⁾、人への発ガン性も懸念されているため大きな社会問題となっている。



分子量 : 88.17

融点 : -109℃

沸点 : 55.2℃

図1 MTBEの構造

日本でも1991年から使用され、プレミアム (ハイオク) ガソリンに平均で4容量%程度混合されており、2000年度の国内使用量は約17万kLである²⁾。米国で地下水汚染が深刻化していることを受け、環境省が2001年2~3月に実施した、全国都市部のガソリンスタンド周辺の井戸で行った調査によると、全196地点のうち36地点でMTBEが検出されている²⁾。

一方、自動車排ガスからの汚染や、ガソリンスタンドにおいてガソリンの受払時に大気中へ揮散すること等も懸念されるが、これまで環境大気中の測定事例は少なく、その濃度分布については不明な点が多い。そこで今回山口市においてキャニスター法を用い、環境大気中のMTBE濃度の測定を実施した。

方 法

1 調査地点及び調査期間

試料採取は、山口県環境保健研究センター大歳庁舎 (山口市) の前庭で行った。調査地点は市内の幹線道路に比較的近いところに位置している。北側約200mの位置には国道9号線が走っており、平成9年度 (1997年度) 全国道路交通情勢調査結果によると、平日昼間12時間の交通量は約23,000台、さらに南側約300mの位置には県道204号線が走っており、平日昼間12時間の交通量は約14,000台となっている。

1999年11月8日 (月) ~12日 (金) にかけて調査を実施し24時間で1検体を採取、計4検体を採取した。

2 採取方法及び分析方法

試料の採取及び分析方法は、キャニスター法を用いた³⁾。

分析条件を表1に示す。

試料採取は、シリカコーティング処理した容量6Lのステンレス製キャニスター (RESTEK SilcoCan) を用い、マスフローコントローラーを通して24時間かけて減圧採取した。

MTBEの標準ガスは市販されていないため、東京化

* 岩国健康福祉センター : 岩国市三笠町1-1-1

成の試薬 (TCI-GR) を用いて、1Lのガラス製真空瓶で段階的に希釈した後、キャニスターで加圧希釈して約10ppbの標準ガスを調製した。なお、真空瓶及びキャニ

スターの洗浄、並びに希釈用ガスとして住友精化のN₂(ZERO-H)を用いた。

表1 MTBEの分析条件

《GC/MS分析条件》	
GC/MS	HP6890/HP5973
カラム	HP-1 60m×0.32mm 膜厚1.0 μm
カラム温度	40℃ (3min) → 5℃/min → 140℃ → 15℃/min → 220℃ (2min)
注入口温度	220℃
インターフェース温度	260℃
イオン源温度	230℃
キャリアーガス	He 1.0mL/min
MS測定モード	スキャン (35-270amu, 1.6cycle/sec)
設定質量数	定量用: 73 確認用: 57
《試料濃縮導入条件》	
使用機種	Entech 7000
モジュール1	ガラスビーズ, -155℃ (Trap 150mL/min) → 20℃ (Desorb)
モジュール2	Tenax TA, -15℃ (Trap 10mL/min) → 180℃ (Desorb)
モジュール3	熔融シリカキャピラリーカラム -160℃ (Trap キャリヤーガス流量) → 60℃ (Injection)
試料濃縮量	800mL

3 精度管理

濃度50pptvの標準ガス(検量線の最低濃度に相当)を調製し、繰返し分析したときの標準偏差から、次の式を用いて装置検出限界(IDL)を求めた⁴⁾。

$$IDL = t(n-1, \alpha) \times Sd$$

n: 繰返し回数

α: 危険率

t(n-1, α): 自由度n-1, 危険率αにおけるt値

Sd: 繰返し試験の標準偏差

n=6, 危険率5%のとき, MTBEの装置検出限界は37ng/m³であった。

なお, 上記のN₂ガスを用いてブランク試験を行ったが, ブランクは認められなかった。

また, 500pptvの標準ガスを用いて, 添加回収実験を行ったところ, 3回の平均で102%の回収率が得られた。

結果と考察

調査結果と調査期間中の気象状況を表2に示す。MTBE濃度は, 150~250ng/m³の範囲にあり, 4日間の平均値は200ng/m³であった。

環境大気中の基準値は示されていないので, 米国の作業環境基準と比較すると, ACGIH(米国産業衛生専門家会議)の許容濃度(TLV-TWA)は144mg/m³であり,

表2 環境大気中MTBE濃度と試料採取時の気象

採取日	採取時間 hr	MTBE濃度 ng/m ³	天候	平均気温(最高, 最低) ℃	主風向(出現率)	平均風速(最大, 最小) m/s
'99.11. 8~11. 9	24	250	晴/晴	15.6 (19.6, 10.6)	N (29%)	1.7 (3.9, 0)
'99.11. 9~11.10	24	160	晴/快晴	13.3 (19.4, 6.4)	N (33%)	2.7 (5.2, 0.2)
'99.11.10~11.11	24	150	快晴/曇	12.1 (20.7, 6.7)	NE (9%)	0.9 (3.2, 0)
'99.11.11~11.12	24	220	曇/雨	16.7 (20.9, 13.8)	N (17%)	1.0 (2.6, 0)
平均		200				

注) 天候は採取開始時/採取終了時を示す。

上記の濃度はこの100万分の1のオーダーである。なお、ACGIHではMTBEの発ガン性について、A3(動物発ガン性物質)に分類している。

環境庁が同時期に行った全国調査⁵⁾によると、調査15地点中13地点の環境大気から検出され、検出範囲は22~330 ng/m³で、今回の測定値はこの範囲内にあった。また、バックグラウンドと考えられる乗鞍岳での調査結果は45ng/m³と低く、高濃度を観測したのは、仙台市、名古屋市といった都市部であった。個々の調査地点の周囲の状況は不明であるが、高濃度を観測した地点では、バックグラウンドと比較して数倍の濃度差があることから、何らかの発生源の影響を受けているものと考えられる。

調査期間中の主風向はN又はNEで、交通量の最も多い幹線道路側から調査地点へ向けての風が卓越していた。調査地点に最も近いガソリンスタンドは、SSEの方向300m及びESEの方向400mにあり、いずれの施設もガソリン受入時のベーパーリターンは行っていない。

ハイオクガソリンを使用している自動車排ガスからはppmオーダーのMTBEが排出され、ガソリン中のMTBE含有率が高いほど排ガス中のMTBE濃度も高いことが知られている⁶⁾。これらのことから、今回の測定データは、幹線道路を走行する自動車の排ガスの影響があったものと推察される。

MTBEを15%含有しているガソリンを、車両の74%が使用している、ブラジル南部の州都Port Alegre市での調査⁷⁾によると、1996年から1997年にかけて、年間平均値6.6ppbv (24 μg/m³) が観測されており、山口市のデータの実に100倍以上の濃度となっている。また、1996年の米国Los Angeles市での調査⁸⁾でも平均2.6 ppbv (9.5 μg/m³) と山口市の約50倍の濃度となっている。今回の結果からみると、日本の場合、山口市を含め、都市部でもこれら諸外国ほどにはMTBEによる大気汚染は進んでいないことがわかった。

米国ではMTBEの使用を中止しエタノール等を代替品として用いる動きがある⁹⁾が、日本国内でも2001年度末までに生産が全て中止される見通しであり²⁾、今後の濃度推移を見守っていく必要がある。

まとめ

米国で地下水汚染が大きな社会問題となっているMTBEについて、環境大気中での汚染レベルが不明であることから、キャニスター法を用いて環境大気中濃度を山口市で測定した。

4日間の測定で、いずれの検体からも検出され、平均濃度は200ng/m³であった。これは、同時期の全国調査と比較してバックグラウンドと考えられる乗鞍岳の約5倍の濃度であった。しかしながら、ブラジルや米国でのデータと比較すると、50分の1から100分の1程度であり、汚染の程度は非常に低かった。

調査時の風向等から、幹線道路からの自動車排ガスの影響が大きいと考えられた。

本調査は、環境庁委託「平成11年度化学物質環境汚染実態調査」の一部として行った。

文献

- 1) Johnson, R. et al. : Environ. Sci. Technol. **34** (9), 210A~217A (2000)
- 2) 環境省環境管理局水環境部土壌環境課：地下水中のMTBE(メチル・ターシャリー・ブチルエーテル)存在状況調査結果について、(2001)
- 3) 今村清：環境庁環境保健部環境安全課編「平成10年度化学物質分析法開発調査報告書」, 178~193 (1999)
- 4) 環境庁環境保健部環境安全課：「第16回環境科学セミナー」プログラム・講演要旨集, 157~169 (1999)
- 5) 環境省環境保健部環境安全課：平成12年度版化学物質と環境, 140 (2001)
- 6) Pouloupoulos, S. G., Philippopoulos, C. J. : J. Air & Waste Manage. Assoc. **51**, 992~1000 (2001)
- 7) Grosjean, E. et al. : Environ. Sci. Technol. **32**(6), 736~742 (1998)
- 8) Poore, M. et al. : Paper ENVR 215, 213rd National Meeting of the American Chemical Society, San Francisco, CA, April 13-17, (1997)
- 9) Kanaskie L. A. : Environ. Sci. Technol. **34**(9), 205A (2000)