

固定発生源周辺における大気中揮発性有機化合物の自動連続測定

- 市原市岩崎西における測定 -

竹内和俊 中西基晴¹⁾ 渡邊剛久 内藤季和 (1: 元環境研究センター)

1 目的

千葉県市原市臨海部に立地し、ベンゼン等多種類の揮発性有機化合物 (VOCs) が多量に取り扱われる石油化学コンビナート周辺においては、各種の施設から漏洩・排出される有害大気汚染物質の影響が懸念されている。これらの地域におけるベンゼン等の有害大気汚染物質による汚染状況を把握することを目的として、2001年度以降、当センターが構築した自動連続測定装置を用いて連続測定を実施し、発生源の影響等について検討してきた。

2 調査方法

2・1 調査期間

2001年4月～2014年3月(2005年1月～2005年7月の間は、別の調査地点での測定を実施した。なお、ヘリウムガスの供給不安定化にともない、2012年12月末～2013年8月の間装置の稼働を停止している。)

2・2 調査地点

市原市岩崎西 (千葉県環境研究センター)

2・3 測定対象物質

測定対象物質の見直しを行い、前年度までの47物質から合計56物質とした。この56物質の中には、大気汚染防止法で指定された優先取組物質を含む炭化水素類14物質、ハロゲン化合物24物質及びフロン類4物質が含まれる。また、千葉県が選定した重点管理物質中の24物質、環境庁が示した有害大気汚染物質該当可能性物質のうちの25物質が含まれている。

表1に測定対象物質(青太字:新規物質)を示す。

2・4 測定方法

固体吸着-加熱脱着-ガスクロマトグラフ質量分析法(GC/MS)による自動連続測定装置を用いた。試料大気を捕集する試料濃縮導入装置のトラップ管には45mg CarbotrapC+65mg CarbosieveS 充填管を用いた。試料捕集時におけるトラップの冷却温度は、-30に設定した。分離カラムは、CP-Sil 5 CB(60mx0.32mmi.d.,df=5.0µm)を使用し、GC/MSは2005年度からHP5971からHP5973に変更した。

VOCsの分析感度に影響を及ぼす試料大気中の水

表 1 VOC自動連続測定装置による測定成分

CFC-12	Isoprene	1,2-Dichloropropane	1,1,2,2-Tetrachloroethane
Chloromethane	1,1-Dichloroethylene	Trichloroethylene	i-Propylbenzene
CFC-114	Dichloromethane	n-Heptane	n-Propylbenzene
i-Butane	3-Chloro-1-propene	trans-1,3-Dichloropropene	3-Ethyltoluene
Vinylchloride	CFC-113	cis-1,3-Dichloropropene	4-Ethyl-toluene
1,3-Butadiene	3-Methylpentane	Toluene	1,3,5-Trimethylbenzene
n-Butane	n-Hexane	3-Methylheptane	2-Ethyltoluene
Bromomethane	Chloroform	n-Octane	n-Decane
1-Butene	1,2-Dichloroethane	Tetrachloroethylene	1,2,4-Trimethylbenzene
Ethylchloride	1,1,1-Trichloroethane	Monochlorobenzene	1,3-Dichlorobenzene
i-Pentane	Benzene	Ethylbenzene	1,4-Dichlorobenzene
CFC-11	Tetrachloromethane	p+m-Xylene	1,2,3-Trimethylbenzene
Acrylonitrile	Cyclohexane	o-Xylene	1,2-Dichlorobenzene
n-Pentane	3-Methylhexane	Styrene	n-Undecane

分の除去には Nafion ドライヤー(Perma Pure inc., MD - 050 - 48S - 2) を用いた。

大気試料は、2時間間隔で1時間採取(捕集量:1 L)した後分析した(12試料/1日)。

3 結果と考察

3・1 2013 年度の測定結果

2013 年度はヘリウム不足の解消した 9 月から連続測定装置の稼働を開始したため、有効測定時間は 2348 時間となった。表 2 (次頁参照) に、市原市岩崎西における 2003 ~ 2013 年度における各物質の年平均値、現時点までに観測された最高値(1 時間値)及び法的区分を示す。なお、年度途中に一部標準ガスが欠乏したことなどにより、一部の物質は他の標準物質との過去の応答比から濃度を推計したため、参考値としている。

環境基準が定められている 4 物質(ベンゼン、ジクロロメタン、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレン)のうちベンゼンが基準値を超過したが、その他の 3 物質は基準値以下であった。ベンゼンが基準値を超過した主な原因は測定期間が濃度の比較的高くなる秋季~冬季に偏っていたためと推定されるが、1 時間値の過去最高値も観測されており今後も注意深く推移を見守る必要がある。また、環境指針値が定められている 5 物質(アクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、1,3-ブタジエン、クロロホルム及び1,2-ジクロロエタン)については、全て環境指針値未満であった。

2013 年度に 1 時間値の最高濃度が $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた物質は塩化ビニルモノマー、1,3-ブタジエン、1-ブテン、i-ペンタン、n-ペンタン、n-ヘキサン、ベンゼン及びエチルベンゼンの 8 物質で、2012 年度に比べ 3 物質多かった。なお、ベンゼンの $140\mu\text{g}/\text{m}^3$ は過去最高値であった。

3・2 過去の測定データによる VOC 濃度の特徴

以下、2012 年度の VOC 連続測定データから見た VOC 濃度の特徴の一部について示す。

ア VOC 濃度の風向特性

フロン類及び主な炭化水素類の風向別にみた濃度

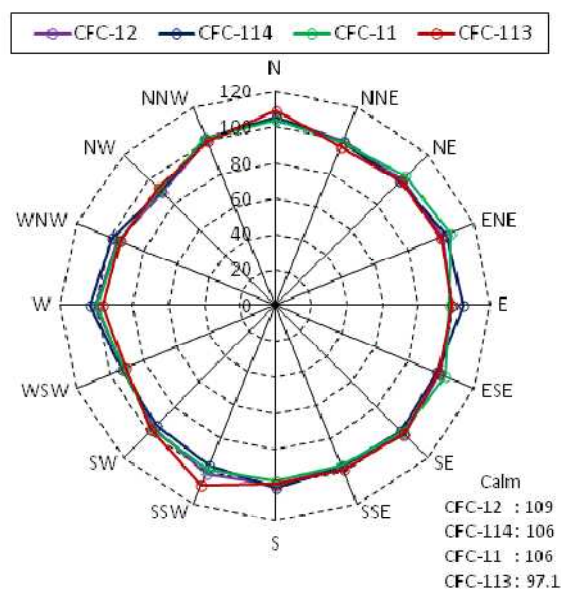


図 1 フロン類の風向別平均値比 (%)

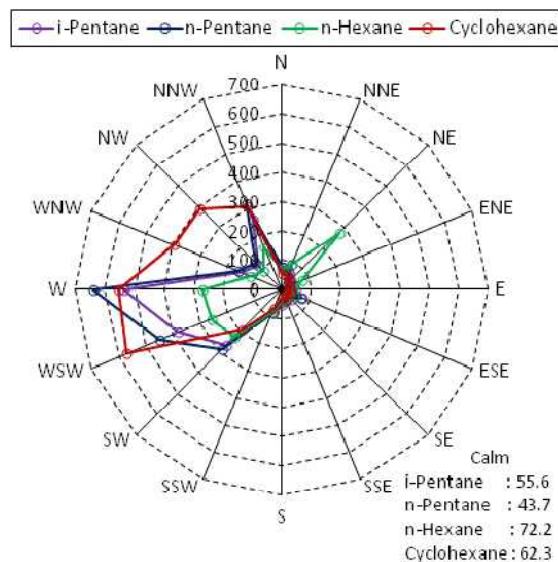


図 2 主な炭化水素類の風向別平均値比 (%)

の平均値比(年平均値に対する%値)をそれぞれ図 1 及び図 2 に示す。フロン類には風向特性がないが、炭化水素類は WSW ~ NNW の風向時に高濃度となることが分かる。発生源近傍の岩崎西では、炭化水素類のように強い風向特性を示す VOC が多い。

イ VOC 濃度の風速特性

典型例として 1,3-ブタジエン濃度と風速の関係を図 3 に示す。図から、1,3-ブタジエンは $3\text{m}/\text{秒}$ 程度の風速時に高濃度となっているが、この傾向は比較的多くの VOC に認められる。この理由は定かではないが、弱風時や強風時ではなく $3\text{m}/\text{秒}$ 程度の風速時に発生源周辺地域の VOC 濃度が高濃度と

表 2 2003～2013年度におけるVOCs連続測定結果^{注1)} 単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

分類	区分 ^{注2)}		物質名 (環境基準値または指針値: 単位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	最高値 ^{注3)}
	有害	重点		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
炭化水素類			ベンゼン (3)	3.9	3.3	4.0	3.4	3.0	2.8	2.6	2.6	2.8	2.3	3.1	140
			アクリロニトリル (2)	1.1	1.1	2.0	1.8	2.5	1.0	1.3	1.3	1.3	1.5	1.5	330
			1,3-ブタジエン (2.5)	2.1	1.3	1.8	2.5	1.8	1.4	1.2	1.5	1.4	1.3	1.5	1100
			i-ペンタン	-	-	-	8.9	7.8	8.2	8.1	14	7.1	9.3	7.0	1100
			n-ペンタン	-	-	-	6.8	4.9	6.4	4.9	5.1	5.0	7.4	4.5	1200
			n-ヘキサン	11	8.1	15	11	8.8	9.0	6.9	8.1	5.4	6.1	5.6	640
			トルエン	16	14	15	13	11	11	11	8.4	9.2	6.4	7.7	430
			エチルベンゼン	3.4	3.2	3.3	3.1	3.0	2.4	2.5	2.4	2.2	1.9	2.3	230
			p+m-キシレン	7.0	7.5	6.3	4.1	5.3	3.5	2.9	3.8	1.6	1.3	1.7	330
			o-キシレン	1.3	1.2	1.1	0.72	0.82	0.63	0.63	0.75	0.56	0.42	0.58	32
			スチレン	2.3	1.6	2.1	1.5	1.0	0.73	1.0	0.86	0.87	0.53	0.80	210
			4-エチルトルエン	0.43	0.39	0.31	0.19	0.23	0.17	0.27	0.32	0.16	0.12	0.16	33
			1,3,5-トリメチルベンゼン	0.33	0.29	0.29	0.20	0.17	0.24	0.23	0.31	0.15	0.11	0.17	39
			1,2,4-トリメチルベンゼン	1.2	1.1	1.1	0.70	0.75	0.59	0.75	0.79	0.50	0.33	0.59	51
ハロゲン化合物			トリクロロエチレン (200)	1.2	1.1	1.4	1.0	0.93	0.82	0.59	0.85	0.55	0.42	0.50	170
			テトラクロロエチレン (200)	0.43	0.40	0.43	0.34	0.25	0.19	0.17	0.41	0.23	0.16	0.15	48
			ジクロロメタン (150)	2.3	2.3	2.3	1.9	1.9	1.7	1.8	1.7	1.6	1.2	1.2	250
			塩化ビニルモノマー (10)	1.3	1.1	1.3	1.1	1.2	1.0	0.57	0.77	0.71	0.56	1.2	410
			クロロホルム (18)	0.87	0.79	1.7	1.0	0.46	0.48	0.89	0.46	0.33	0.36	0.36	280
			1,2-ジクロロエタン (1.6)	0.77	0.93	1.2	0.87	1.4	0.73	0.56	1.1	0.44	0.50	0.55	750
			クロロメタン	1.6	1.5	1.6	1.5	1.8	1.4	1.9	2.3	1.5	1.4	1.5	64
			塩化アリル	0.02	0.06	0.11	0.06	0.02	0.02	<0.1	<0.1	<0.1	0.01	0.01	13
			エチルクロライド	0.16	0.16	0.13	0.13	0.09	0.07	<0.1	<0.1	0.16	0.11	0.15	32
			1,1-ジクロロエチレン	0.12	0.05	0.04	0.04	-	0.02	0.13	-	-	0.02	0.02	14
			1,1,1-トリクロロエタン	0.23	0.17	0.16	0.15	0.09	0.12	0.06	0.06	<0.1	0.06	<0.1	6.1
			四塩化炭素	1.0	1.1	1.2	1.2	1.8	1.2	0.64	1.1	0.59	0.52	0.63	150
			1,2-ジクロロプロパン	0.06	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02	<0.1	<0.1	<0.1	0.05	0.07	6.5
			モノクロロベンゼン	0.06	0.07	0.08	0.05	0.13	0.03	<0.1	<0.1	<0.1	0.03	0.04	5.9
		1,1,2,2-テトラクロロエタン	0.06	0.05	0.05	0.04	0.05	0.03	<0.1	<0.1	<0.1	0.04	0.05	3.1	
		1,4-ジクロロベンゼン	0.67	0.65	0.52	0.36	0.36	0.24	0.42	0.43	0.23	0.25	0.25	14	
フロン類			CFC-114	0.22	0.17	0.19	0.19	0.26	0.13	0.21	0.22	0.20	0.13	0.15	27
			CFC-11	1.8	1.7	2.2	2.1	2.8	1.8	1.6	2.3	1.7	1.5	1.5	26
			CFC-113	0.78	0.75	0.81	0.80	0.88	0.72	0.68	0.77	0.68	0.62	0.63	60

■ : 環境基準値もしくは環境指針値超過

注 1) 2005年度の測定期間: 2005/8/1~2006/3/31 2010年度の測定期間: 2010/4/1~2011/1/31
 2011年度の測定期間: 2011/9/2~2012/3/30 2012年度の測定期間: 2012/4/2~2012/12/25
 2013年度の測定期間: 2013/9/1~2014/3/31

注 2) 区分の有害: ; 有害大気汚染物質リスト(248物質)に含まれる物質, ; リスト中の優先取組物質,
 重点: ; 千葉県重点管理物質該当物質

注 3) 最高値は, 現時点までに観測された1時間値の最高濃度

その他の注意事項) 二重下線付き平均値は, 標準物質の欠乏等により他の標準物質との応答比から求めた推計値

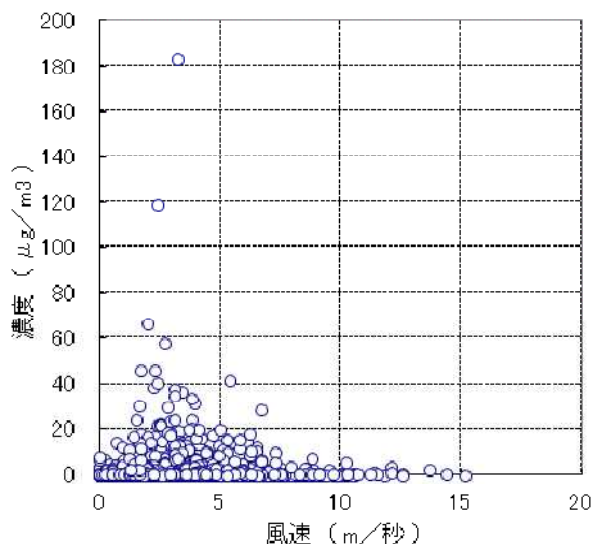


図 3 風速と1,3-ブタジエン濃度の関係

なる何らかの条件が整う傾向にあると言える。これに対して、フロン類などには風速依存性がなく、また自動車の影響が強く認められるVOCは弱風時に高濃度化する傾向にある。

ウ VOC 濃度の気温特性

気温とVOC濃度との関係は主に3種類に分類される。一つは気温に依存しないもので、ハロカーボン類に多い。次に、気温上昇により濃度上昇するもので、n-ペンタンなど炭化水素類に多く、気温上昇により気化が進むためと考えられる。最後に、気温低下により濃度上昇するもので、トルエンなど芳香族炭化水素類に多く、自動車排気ガスの影響が大きく大気の安定な冬季に高濃度となり易い。

例外的なものとして、気温とイソプレン濃度の関係を図4に示す。全般的には気温上昇により濃度も上昇するが、約25 を超えると顕著な濃度上昇を示している。植物の影響があり、植物活性が増したためと考えられる。

エ NOx 濃度と VOC 濃度の関係

図5及び図6にNOx濃度とトルエン濃度及びベンゼン濃度との関係を示す。ベンゼンを除く芳香族炭化水素類は、図5のトルエンと同様にNOx濃度と良い関係にあり、自動車排気ガスを主な発生源としていることが伺える。一方、ベンゼンは全般的な関係は認められないが、比較的良い2つの関係が混在している傾向にある。こうした傾向はベンゼンのほかn-ヘキサンやイソプレンにも認められた。

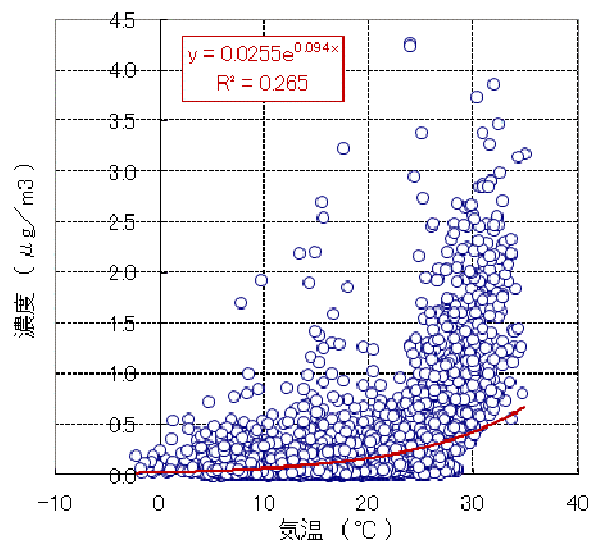


図 4 気温とイソプレン濃度の関係

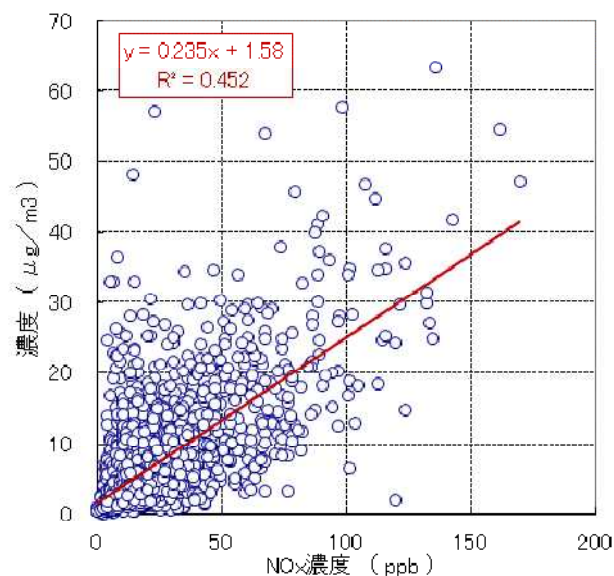


図 5 NOx濃度とトルエン濃度の関係

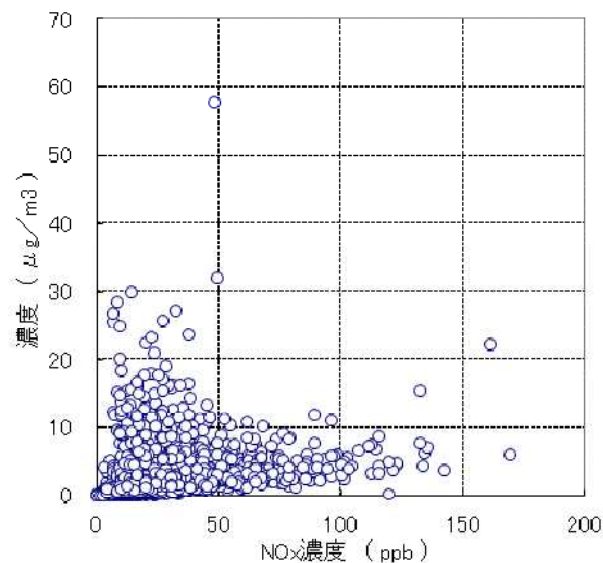


図 6 NOx濃度とベンゼン濃度の関係