

# 石油化学コンビナート周辺における大気中の 揮発性有機化合物(VOCs)の連続測定(Ⅱ)

中西基晴 水上雅義

## 1 調査目的

国内でも有数の揮発性有機化合物の製造・使用工場が立地し、ベンゼン等多種類のVOCs (Volatile Organic Compounds)が多量に取り扱われている市原市の臨海石油化学コンビナート周辺においては、それらから漏洩・放出される有害大気汚染物質の影響が懸念されている。

昨年度は、石油化学コンビナートの影響が大きくなる冬期における大気中のVOCsの濃度レベル及び地域特性を把握することを目的として約3ヶ月間の調査を実施した。本年度は、年間を通じての実態を把握するため、できるだけ長期にわたる調査を実施し、周辺地域に及ぼす石油化学コンビナートの影響及び年次変化等につき検討した。

## 2 調査方法

### (1) 調査期間

2001年5月17日～2002年3月31日

### (2) 調査地点

市原市岩崎西(千葉県環境研究センター)

### (3) 測定対象物質

i) VOCs: 改正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12物質、ハロゲン化合物28物質及びフロン類3物質の計43物質を対象とした(表1参照)。これらの中には、千葉県が選定した重点管理物質のうちの38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33物質が含まれる。

ii) 一酸化炭素(CO): 移動発生源から排出されるVOCsの寄与を把握するために同時測定を実施。

### (4) 測定法

i) VOCs: 固体吸着-加熱脱着-ガスクロマトグラフ質量分析法による自動連続測定装置により測定した。本装置は、連続測定のために市販の装置を

ベースにして当所で試作したものである。

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 CarbosieveSIII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 5CB (60m×0.32mm i.d., df=5.0μm)を使用した。

VOCsの分析感度に悪影響を及ぼす試料大気中の水分の除去にはNaFionドライヤー(Permapure inc., MD-050-48S-2)を用いた。

大気試料は、1時間置きに、1時間採取(捕集量:1ℓ)した後分析した(12試料/1日)。

ii) 一酸化炭素(CO): 非分散赤外分光光度計(HORIBA APMA-360)を用い、1時間平均値を測定した。

## 3 結果と考察

約200日間の連続測定により、約2300時間のデータを得た。日平均値は、1日の試料数が1/2(6試料)以上の日を有効測定日として算出した。

### (1) 1時間値

表1に、測定結果の総括表を示す。

測定対象とした43物質のうち、1,2-ジブプロモエタンを除く42物質が検出された。なお、1,3-ジクロロベンゼンは、1,4-ジクロロベンゼンとの分離が悪かったため定量しなかった。各物質の平均値は、トルエンが最も高く、次いでヘキサン、ベンゼン、キシレン類及び優先取組物質が高い値を示した。

1時間値の最大値は、1,3-ブタジエンの290μg/m<sup>3</sup>、次いでトルエン220μg/m<sup>3</sup>であった。また、1時間値が100μg/m<sup>3</sup>を超えた物質は、塩化ビニルモノマー:160μg/m<sup>3</sup>、スチレン:160μg/m<sup>3</sup>、1,2-ジクロロエタン:190μg/m<sup>3</sup>、p+mキシレン:120μg/m<sup>3</sup>、アクリロニトリル:110μg/m<sup>3</sup>及びベンゼン:100μg/m<sup>3</sup>であった。優先取組物質の平均値は9物質中、ジクロロメタン、トリクロロエチレン及

表1 VOCs及びCO連続測定結果総括表(測定地点：市原市岩崎西，2001/5/17-2002/3/31)

No.	分類	対象区分 注1)		物質名	平均 注2)	濃度範囲	変動 係数	検出 限界	基準値等 注3)	
		有害	重点		$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	
1	炭 化 水 素	◎	○	1,3-ブタジエン	2.0	<0.02 ~ 290	420	0.02	4.E-02	b)
2		◎	○	ベンゼン	4.8	0.17 ~ 100	130	0.01	3.E+00	a)
3		◎	○	アクリロニトリル	1.5	<0.03 ~ 110	270	0.03	1.E-01	b)
4		○	○	ヘキサン	9.4	0.09 ~ 160	160	0.02		
5		○	○	トルエン	16	0.80 ~ 220	92	0.02	2.E+03	b)
6		○	○	エチルベンゼン	3.6	0.21 ~ 96	110	0.02	6.E+03	b)
7		○	○	p+m-キシレン	6.8	0.40 ~ 120	110	0.03	4.E+03	b)
8		○	○	o-キシレン	1.3	0.10 ~ 19	96	0.01	4.E+03	b)
9		○	○	スチレン	2.6	0.02 ~ 55	180	0.04	6.E+03	b)
10				4-エチルトルエン	0.40	<0.04 ~ 7.9	130	0.04		
11		○	○	1,3,5-トリメチルベンゼン	0.31	<0.03 ~ 13	140	0.03	8.E+00	b)
12		○	○	1,2,4-トリメチルベンゼン	1.2	<0.02 ~ 28	130	0.02	1.E+01	b)
13	ハ ロ ゲ ン 化 合 物	◎	○	塩化ビニルモノマー	3.1	<0.01 ~ 160	330	0.01	1.E+00	c)
14		◎	○	ジクロロメタン	2.4	0.21 ~ 78	150	0.01	1.5E+02	a)
15		◎	○	クロロホルム	0.60	0.07 ~ 26	230	0.02	4.E-01	b)
16		◎	○	1,2-ジクロロエタン	1.0	<0.02 ~ 69	470	0.02	4.E-01	b)
17		◎	○	トリクロロエチレン	1.1	<0.01 ~ 45	220	0.01	2.E+02	a)
18		◎	○	テトラクロロエチレン	0.42	<0.02 ~ 11	170	0.02	2.E+02	a)
19		○	○	クロロメタン	1.4	0.79 ~ 13	49	0.02	6.E+00	b)
20		○	○	塩化アリル	0.01	<0.06 ~ 1.7	550	0.06	6.E+00	b)
21		○		エチルクロライド	0.28	<0.06 ~ 32	350	0.06	6.E+04	b)
22		○	○	1,1-ジクロロエタン	0.05	<0.02 ~ 7.0	550	0.02	3.E+03	b)
23		○	○	1,1-ジクロロエチレン	0.08	<0.04 ~ 9.4	400	0.04	2.E-01	b)
24		○	○	cis-1,2-ジクロロエチレン	0.14	<0.03 ~ 21	570	0.03	2.E+02	b)
25		○	○	1,1,1-トリクロロエタン	0.25	0.19 ~ 2.2	30	0.02	6.E+03	b)
26			○	四塩化炭素	0.76	0.52 ~ 22	100	0.01	7.E-01	b)
27		○	○	1,2-ジクロロプロパン	0.09	<0.02 ~ 5.6	330	0.02	5.E-01	b)
28			○	trans-1,3-ジクロロプロペン	0.19	<0.02 ~ 6.6	210	0.02	3.E-01	b)
29			○	cis-1,3-ジクロロプロペン	0.09	<0.03 ~ 3.5	240	0.03	3.E-01	b)
30		○	○	1,1,2-トリクロロエタン	0.10	<0.03 ~ 3.9	240	0.03	6.E-01	b)
31		○		モノクロロベンゼン	0.10	<0.04 ~ 1.1	120	0.04	1.E+02	b)
32		○	○	塩化ベンジル	0.00	<0.06 ~ 0.23	550	0.06	2.E-01	b)
33		○	○	1,1,2,2-テトラクロロエタン	0.06	<0.07 ~ 1.1	110	0.07	2.E-01	b)
34		○	○	1,3-ジクロロベンゼン		- ~ -	130	0.05	2.E+03	b)
35		○	○	1,4-ジクロロベンゼン	0.66	<0.07 ~ 7.6	120	0.07	1.E+00	b)
36		○	○	1,2-ジクロロベンゼン	0.02	<0.05 ~ 0.32	130	0.05	8.E+02	b)
37			○	臭化メチル	0.16	<0.07 ~ 4.8	110	0.07	3.E+01	b)
38			○	1,2-ジプロモエタン	0.03	<0.16 ~	250	0.16	5.E-02	b)
39		○	○	1,2,4-トリクロロベンゼン	0.03	<0.04 ~ 0.17	61	0.04	1.E+03	b)
40				ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン	0.02	<0.12 ~ 0.15	57	0.12	5.E-01	b)
41				CFC-114	0.21	0.10 ~ 14	230	0.03		
42			○	CFC-11	1.7	1.2 ~ 13	26	0.02		
43		○	CFC-113	0.76	0.53 ~ 60	170	0.03			
				以下ppm	以下ppm	0	以下ppm			
			一酸化炭素	0.41	0.05 ~ 2.4	72	0.05			

注1) 有害：◎：有害大気汚染物質リスト(234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2) “網掛け部分の数値”>“基準値等”

注3) a)：環境基準値，b)：EPA10-5リソ濃度，c)：オランダの大気環境目標濃度

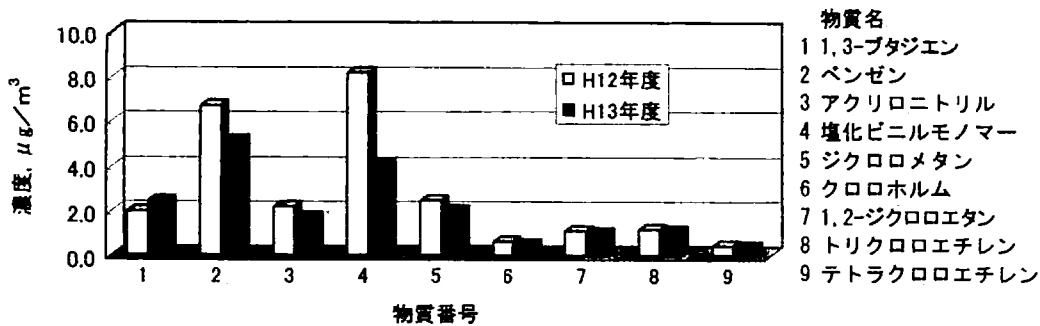


図1 平成12年度と13年度における冬期測定結果の比較

びテトラクロロエチレンを除く6物質の平均値が基準値等を超えた。

基準値等に比較して濃度レベルが高かった物質は、1,3-ブタジエン：50倍、次いでアクリロニトリル：15倍、塩化ビニルモノマー：3倍であった。この他、1,2-ジクロロエタン：2.5倍、ベンゼン：1.6倍、クロロホルム：1.5倍であった。

図1に、昨年度と本年度の冬期の同一期間における優先取組物質の測定結果(平均値)を示す。昨年度に比較して、濃度が増加した物質は1,3-ブタジエン(前年比23%増)、低下した物質は塩化ビニルモノマー(前年比50%減)、ベンゼン(同23%減)及びアクリロニトリル(同22%減)であった。他の5物質については同程度であった。

大気中における各物質の濃度減少の要因としては、一般的に各物質の生産・使用量の削減、各種発生源からの排出抑制対策の効果及び気象要因の差異等があげられる。9物質のうち濃度減少が比較的大きかった上記3物質については、生産・使用量の削減あるいは排出抑制対策が行われたものと推測される。

(2) 日平均値

表2に、優先取組物質の日平均値の濃度範囲及び変動係数を示す。日平均値の最大値は、1,3-ブタジエンの30 μg/m³であり、次いで塩化ビニルモノマーの29 μg/m³、1,2-ジクロロエタンの22 μg/m³、ベンゼンの18 μg/m³であった。

VOCsの日平均値の変動係数は、60~250%の範囲にあった。昨年度との比較では各物質とも同程度のバラツキを示した。

季節別には、各物質の濃度レベルは全体的に冬期に高くなる傾向が認められた。ただし、1,2ジクロロエタン、ベンゼン及びクロロホルムの日平均値の

表2 優先取組物質の日平均値の濃度範囲及び変動係数

物質名	濃度範囲 μg/m³	変動係数 %
ベンゼン	0.41 ~ 18	61
ビニルクロライド	0.00 ~ 29	152
1,3-ブタジエン	0.08 ~ 30	158
アクリロニトリル	0.05 ~ 10	93
1,2-ジクロロエタン	0.02 ~ 22	248
クロロホルム	0.09 ~ 4.0	100
ジクロロメタン	0.13 ~ 13	76
トリクロロエチレン	0 ~ 6.1	92
テトラクロロエチレン	0 ~ 2.1	77

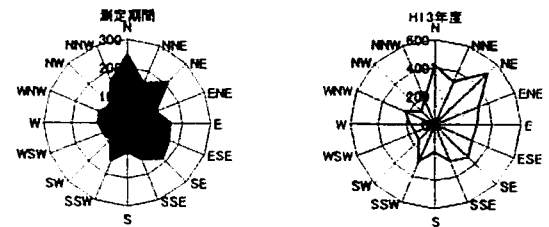


図2 本調査期間及び2001年度全期間の風配図

最大値は、夏期に測定された。

(3) 風向別濃度

図2に、市原市岩崎西におけるVOC測定期間及び平成13年度の風配図を示す。VOC測定期間における風向は、平成13年度全期間に比較してNE~NNEがやや低く、NNE~Nがやや高かったものの、全体的には平成13年度に類似したパターンであった。

各物質の風向別濃度は、昨年度と同様、コンビナート方向からの風向時に上昇するパターンを示し、物質毎に排出源の方向を示す特有の風向別平均濃度パターンを示した。本調査地点の測定結果に影響を及ぼす優先取組物質の排出施設に大きな変化はなか

ったことが推測された。ただし、ベンゼン及び塩化

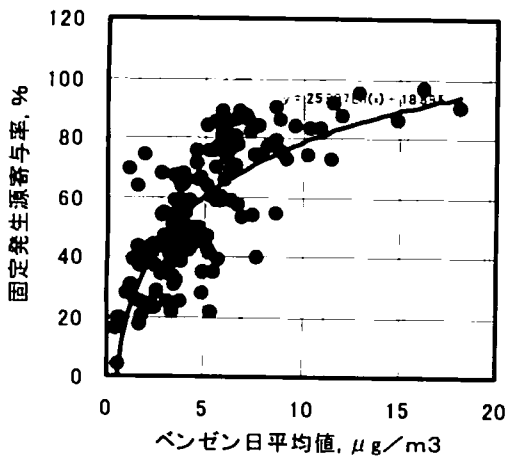


図3 ベンゼン日平均値と固定発生源寄与率の関係

ビニルモノマーの発生源方向からの風向時における両者の平均値には低下傾向が認められた。

#### (4) 固定発生源の影響

環境基準が定められた4物質のうち全国的に環境基準の達成率が低く、固定発生源と移動発生源の双方から排出されているベンゼンの本調査地点における固定発生源の影響を試算した。

固定発生源の寄与は、実測濃度から自動車寄与濃度を差し引くことにより推定した。自動車排気ガスによる寄与の算出には、平成13年度関東地方環境対策推進本部大気環境部会が実施したベンゼン調査において得られた沿道における次のCOとベンゼンの関係式を用いた。

$$[\text{ベンゼン}(\mu\text{g}/\text{m}^3)] = [3.89 \times \text{CO}(\text{ppm})] + 0.10$$

ここに、CO濃度は、VOCsと同時平行して測定した1時間平均値(ppm)を用いた。

試算の結果、本調査地点におけるベンゼンの固定発生源の平均寄与率は、66%と見積もられた。なお、自動車の寄与濃度はCO濃度が高くなる秋期から冬期に高くなるが、固定発生源の寄与濃度については季節による傾向は認められなかった。

図3に、ベンゼン日平均値と固定発生源寄与率の関係を示す。ベンゼンの低濃度側では、両者間にバラツキがみられるが、ベンゼンの濃度が高くなるに従い、固定発生源の影響が大きくなることが分かる。

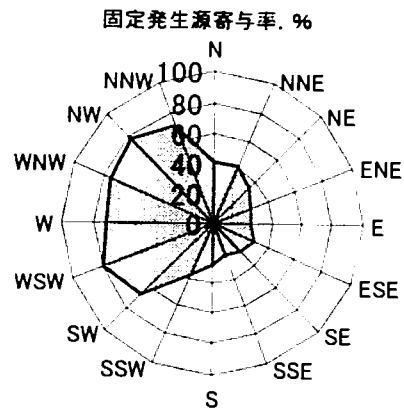


図4 ベンゼンの風向別固定発生源寄与率

本地点における $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上のベンゼン日平均値に占める固定発生源寄与率は、70%以上と試算された。

図4に、ベンゼンの風向別固定発生源寄与率を示す。昨年度と同様、コンビナート方向からの風系時においては、内陸方向からの場合に比較して、明らかに高い固定発生源の寄与率を示し、WSW～NNWの風向時におけるベンゼンの固定発生源寄与率は70%以上に達した。

なお、本調査期間におけるベンゼン自動車寄与濃度(計算値)は、 $1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (環境基準： $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )と試算された。2000年1月以降ガソリン中のベンゼンの許容限度が「1vol%以下」に改正されたが、今後これ以上の規制効果を見込むことは難しい。本調査地点におけるベンゼンの環境基準を達成するためには、周辺におけるベンゼン固定発生源からの現在の排出量を60%程度削減するための対策が必要となる。

#### 4. 今後の課題

- ・基準値等が未達成な優先取組物質の固定発生源寄与率の把握並びに発生源の特定
- ・連続測定の継続による指導・規制効果の把握
- ・他の有害大気汚染物質該当可能性物質及び重点管理物質の同時モニタリング

1) 中西基晴, 水上雅義: 固体吸着-加熱脱着-GC/MS法による大気中VOCs連続自動測定法の検討. 第42回大気環境学会講演要旨集, p. 307, 2001