

石油化学コンビナート周辺における大気中の VOCs濃度に及ぼす固定発生源の影響

中西基晴 水上雅義

1 研究目的

VOCs (Volatile Organic Compounds:揮発性有機化合物)の発生源は、固定発生源(石油化学工場等)と移動発生源(自動車等)とに大別される。

大気中のVOCsの濃度レベル及び組成は、各地域に特有な発生源の影響により異なる様相を呈するが、千葉県市原市臨海部に立地し、ベンゼン等多種類のVOCsが多量に取扱われる石油化学コンビナート周辺においては、それらから漏洩・排出される有害大気汚染物質の大気中に及ぼす影響が大きいことがこれまでの調査により確認されている。

しかしながら、固定発生源の周辺環境大気に及ぼす影響をある程度定量的に見積もるためには、当該地域における移動発生源(自動車)から排出されるベンゼン等のVOCsの影響をも併せて評価することが必要である。

本研究では、市原市岩崎西におけるVOCsの連続測定から判明した臨海石油化学コンビナート周辺におけるVOCs汚染の特徴、及び自動車排ガスの組成パターンと比較することにより推定した固定発生源の影響等について報告する。なお、自動車排ガスデータは、本年度に自動車排ガス研究室と共同で実施したトンネル調査の結果を用いた。

2 調査方法

(1) 調査期間

2002年4月9日～2003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26物質及びフロン類3物質の計41物質を対象とした。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35物質、改正大気汚染防止法で示された有害大気汚染物質該当可能性物質のうちの32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を用いた。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(60mx0.32mmi. 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

(1) VOCsの濃度レベル

約200日間の連続測定により、約2500時間のデータを得た。測定対象とした41物質すべてが検出されたが、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。

年平均値は、トルエン(17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)が最も高く、次いでヘキサン(14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、ベンゼン(4.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、キシレン類(7.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)及び塩化ビニルモノマー(4.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)の順であった。

優先取組物質の年平均値は9物質中、ジクロロメタン、トリクロロエチレン及びテトラクロロエチレンを除く6物質の平均値が、前年度と同じく、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：13倍、塩化ビニルモノマー：4倍であった。この他、1,2-ジクロロエタン：2.5倍、クロロホルム：2.2倍ベンゼン：1.5倍であった。

1時間値の最大値は、塩化ビニルモノマーの410 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。次いで1,3-ブタジエン：230 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、アクリロニトリル：220 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、トルエン及びスチレン：210 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、ジクロロメタン：200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

また、一時間値が100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた物質は、ヘキサン：170 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、1,2-ジクロロエタン：160 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、p+mキシレン：130 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

1時間値が100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える高濃度出現頻度は少なかったが、年平均値の100倍を超える1時間値の出現は気象要素のみに因るものとは考えにくく、操業上の要因によるものと考えられる。このような高濃度の出現状況は、依然として前年度と変わっていない。

(2) 固定発生源の影響

VOCs発生源は、前述のように、固定発生源(工場、ガソリンスタンド等)と移動発生源(自動車)とに大別される。当所におけるVOCsの連続調査結果により、固定発生源から今回の対象物質のうちほとんどが排出されていることが判明した。一方、今年度のトンネル調査によると、自動車からはBTX等を主とする炭化水素等が排出されているが、塩化ビニルモノマー、1,2-ジクロロエタ

表2 移動発生源の寄与推定物質及び回帰係数

物質名	回帰係数*)	R ²	n
ベンゼン	4.28	0.983	12
1,3-ブタジエン	0.49	0.985	12
アクリロニトリル	0.04	0.975	12
n-ヘキサン	2.98	0.987	12
トルエン	14.10	0.975	12
エチルベンゼン	2.47	0.954	12
p+m-キシレン	7.70	0.962	12
o-キシレン	2.91	0.964	12

*) ; $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{ppm}\cdot\text{CO}$

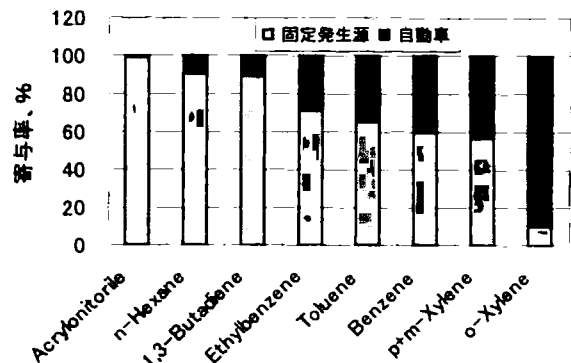


図1 各物質濃度(平均値)に占める固定及び移動発生源寄与率

ン等の有機塩素化合物は、ほとんど排出されていることが確認された。

したがって、高い濃度が測定された有機塩素化合物については、風向別の濃度パターンからも裏付けられるように、ほとんどが固定発生源から排出されているものと推定される。

そこで、固定発生源と移動発生源の双方から排出され、かつ周辺大気中で比較的高濃度で検出されたベンゼン等の優先取組物質及びトルエン等の炭化水素について両者の寄与の推定を試みた。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。

自動車排気ガスの寄与の算出には、本年度に実施した市街地におけるトンネル調査で得られた汚染物質の濃度パターンを用いた。自動車排気ガスの指標物質としては、当所でVOCsと同時並行して測定しているCOを用いた。移動発生源の寄

与推定対象物質及び計算に用いたそれぞれの回帰係数を、表2に示す。

各物質の発生源別寄与率の試算結果を、図1に示す。その結果、*o*-キシレン以外の物質の固定発生源の寄与率は50%以上、年平均値が環境基準値を超えているベンゼンの固定発生源の寄与率は60%、優先取組物質である1,3-ブタジエン及びアクリロニトリルの同寄与率は90%以上あることが推定された。ちなみに、大気中ベンゼンの固定及び移動発生源の寄与濃度は、それぞれ $2.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ 及び $1.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ (環境基準： $3\mu\text{g}/\text{m}^3$)と試算された。

図2に、各物質の風向別の固定発生源及び移動発生源寄与濃度を示す。固定発生源寄与濃度は、各物質ともコンビナート方向からの特定の風向時に高くなるパターンを示し、特定工場からの排出が認められた。ただし、*m+p*-キシレンは、内陸方向の影響のほうが大きいことが分かった。

移動発生源寄与濃度は、前述のように固定発

生源に比べて低いのが、NNE、ESE-SE及びSSW風向時に高くなるパターンを示した。この風向別パターンは、風向が道路に対して直交する時より、ほぼ平行である時に沿道周辺に及ぼす自動車排ガスの影響が大きくなることを示している。ベンゼンのE-SE及びキシレンのNNE風向時における移動発生源寄与濃度は固定発生源より高い値を示した。このような風向別濃度パターンは、基準値等を超えている物質の大気中の濃度を低下させるためには、高濃度をもたらす固定発生源を特定し、排出量を抑制することが必要であることを示している。

(3)近年における優先取組物質濃度の年次推移

図3に、当センターにおける2001～2002年度の優先取組物質濃度の年平均値(連続測定結果)の推移を示す。ベンゼン、アクリロニトリル及び塩化ビニルモノマーは、減少傾向が見られるものの、他の優先取組物質の濃度は、ほぼ横ばい状態で推移している状況にある。

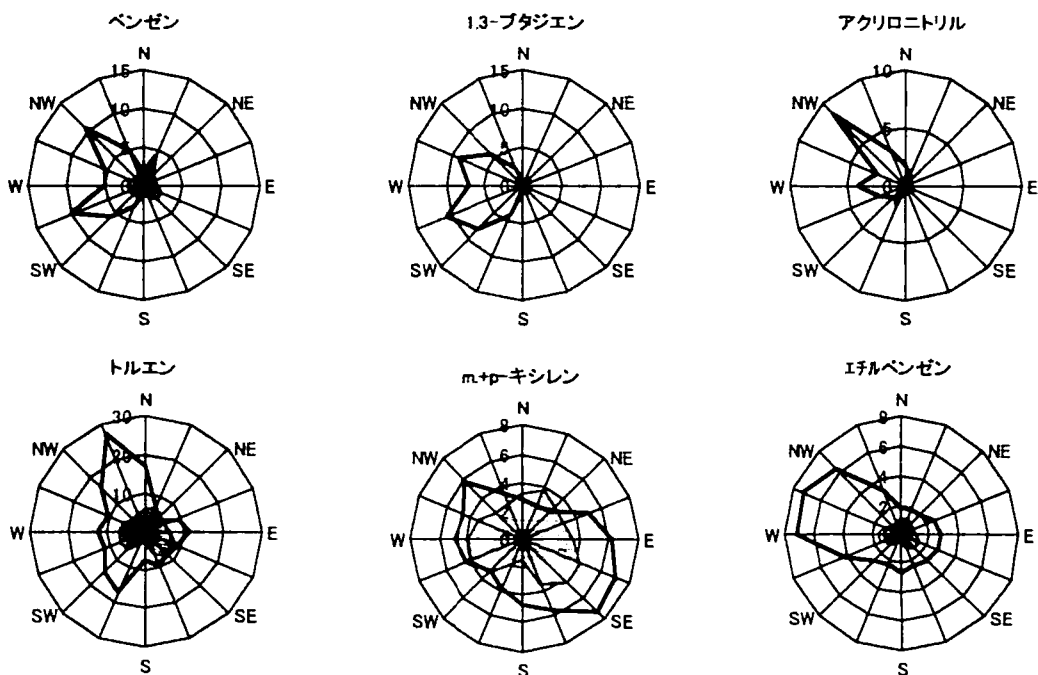


図2 各物質の固定及び移動発生源の風向別寄与濃度(数値軸濃度単位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

□ 固定発生源寄与分、■ 移動発生源寄与分

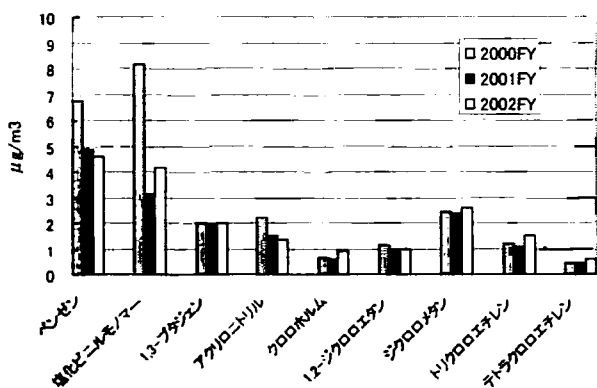


図3 優先取組物質濃度の年平均値の推移
(測定地点：市原市岩崎西)

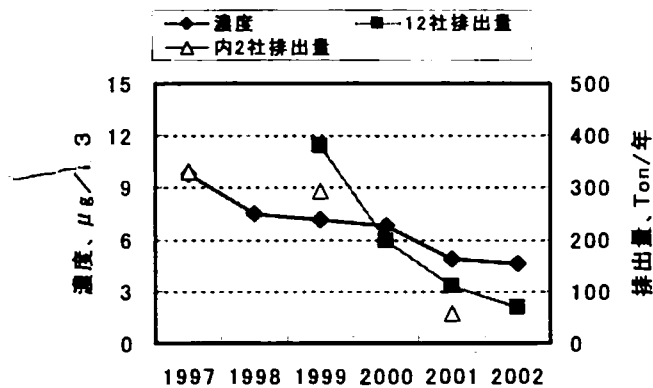


図4 年度別ベンゼン排出量と大気中濃度の推移(測定地点：市原市岩崎西)

*)：千葉県環境保全協議会報告値

(4) ベンゼン排出削減と大気中ベンゼン濃度の推移

市原市の工場地帯におけるベンゼンを取り扱う12工場では、国からの要請により、99年度からベンゼン排出を削減するための「地域自主管理計画」を策定し、排出削減を実施してきている。

「地域自主管理計画」の排出削減目標は、99年度の全体の排出実績：379tonを、03年度には43ton(削減率：89%)まで削減することである。

図4に、年度別のベンゼン排出量と市原市岩崎西における大気中濃度の推移を示す。12工場全体の削減は、着実に実施され、02年度の排出量(見通し値)は67ton(達成率：93%)であった。

一方、02年度の大気中のベンゼン濃度は、減少傾向にあるものの、依然として基準値の約1.5倍の濃度であった。同年度における排出削減目標の達成率と比較すると、当地点の環境基準値の達成は、このままの状況では期待しにくいことが予想される。12工場以外の発生源の把握を行うとともに、市原市内の他地点における濃度推移についても注目していく必要がある。

4 今後の課題

- ・PRTRデータの活用による各物質の発生源の把握
- ・連続測定継続による指導・規制効果の把握
- ・他の重点管理物質の同時モニタリング