

石油コンビナート周辺におけるVOCs濃度の2001-2003年の動向

中西基晴 水上雅義

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。

そのため、当センターでは自動連続測定装置を試作し、2001年以降、それをを用いて石油化学コンビナート周辺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ために連続測定を実施してきた。本報では、最近の2001-2003年における臨海石油化学コンビナート周辺のVOCs汚染の傾向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。

2 調査方法

(1)調査期間

2001年4月～2004年3月

(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13物質、ハロゲン化合物25物質及びフロン類3物質の計41物質を対象とした。

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。

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

表1に、2001～2003年度における測定結果を示す。各年度の測定時間(データ数)の概数は、年度順に2300、3400、3000時間であった。

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)の年平均値は、ベンゼンが各年度とも環境

基準値を超えたが、低下傾向が認められた。他の3物質の年平均値は、いずれも基準値以下であった。

この他の優先取組物質の年平均値は、1,3-ブタジエン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタンがEPAの10⁻³リスクリベル換算値を超えた。一方、塩化ビニルモノマーは、2002年の4.2μg/㎡から2003年の1.3μg/㎡と濃度が著しく低下した。

優先取組物質以外の各物質の年平均値は、トルエンが最も高く、次いでヘキサン、ベンゼン、キシレン類が高い濃度を示した。

この3年間では、全体的に高濃度出現頻度が少なくなる傾向が認められるが、1時間値が100μg/㎡を超える高濃度の出現は取扱施設の定修時あるいは作業上のトラブル等の要因によるものと考えられる。

(2)風向別VOCs平均濃度

3カ年を通してみると、各物質とも01、02年度に最高値を示した風向別平均値の減少傾向が認められた。特に、01、02年度の塩化ビニルモノマーのNNW方向の平均値は15μg/㎡以上であったが、03年度はその1/3以下に減少した。このような濃度減少は、調査地点の風上側に存在する排出源の排出防止対策並びに使用原料の転換等の効果によるものと推察される。

(3)固定発生源の影響

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、2004年2月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。指標物質としては、当所でVOCsと同時に並行して測定しているCOを用いた。

2003年度における固定発生源寄与率は、ベンゼン：60%、1,3-ブタジエン及びアクリロニトリル：90%以上、n-ヘキサン：90%、トルエン：60%、エチルベンゼン：70%、m+p-キシレン：60%であることが推定された。これらの固定発生源寄与率は、前年度と同程度であった。

表1 2001~2003年度におけるVOCs及びCO連続測定結果(測定地点:市原市岩崎西.)

濃度単位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

No.	分類	対象区分 注1)		物質名	2001年度		2002年度		2003年度		基準値等 注3)
		有害	重点		平均	最高	平均	最高	平均	最高	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
1	炭 化 水 素	◎	○	ベンゼン	4.8	100	4.6	96	3.9	62	3.E+00 a)
2		◎	○	アクリロニトリル	1.5	110	1.3	220	1.1	110	2.E+00 b)
3		◎	○	1,3-ブタジエン	2.0	290	2.0	230	2.1	1100	4.E-02 c)
4		○	○	ヘキサン	9.4	160	14	170	11	160	1.E+03 c)
5		○	○	トルエン	16	220	17	210	16	190	2.E+03 c)
6		○	○	エチルベンゼン	3.6	96	3.7	91	3.4	36	6.E+03 c)
7		○	○	p+m-キシレン	6.8	120	7.6	130	7.0	69	4.E+03 c)
8		○	○	o-キシレン	1.3	19	1.4	21	1.3	13	4.E+03 c)
9		○	○	スチレン	2.6	55	4.0	210	2.3	59	6.E+03 c)
10				4-エチルトルエン	0.40	7.9	0.49	11	0.43	4.5	
11		○	○	1,3,5-トリメチルベンゼン	0.31	13	0.36	14	0.33	3.0	8.E+00 c)
12		○	○	1,2,4-トリメチルベンゼン	1.2	28	1.3	44	1.2	8.9	1.E+01 c)
13		○	○	メタクリル酸メチル	—	—	—	—	1.3	60	1.E+03 c)
14	ハ ロ ゲ ン 化 合 物	◎	○	トリクロロエチレン	1.1	45	1.5	53	1.2	48	2.E+02 a)
15		◎	○	テトラクロロエチレン	0.42	11	0.58	28	0.43	26	2.E+02 a)
16		◎	○	ジクロロメタン	2.4	78	2.6	200	2.3	58	1.5E+02 a)
17		◎	○	塩化ビニルモノマー	3.1	160	4.2	410	1.3	940	1.E+01 b)
18		◎	○	クロロホルム	0.60	26	0.90	51	0.87	26	4.E-01 c)
19		◎	○	1,2-ジクロロエタン	1.0	69	1.0	160	0.77	62	4.E-01 c)
20		○	○	クロロメタン	1.4	13	1.8	25	1.6	25	6.E+00 c)
21		○	○	塩化アリル	0.01	1.7	0.01	3.3	0.02	1.4	6.E+00 c)
22		○	○	エチルクロライド	0.28	32	0.27	19	0.16	17	6.E+04 c)
23		○	○	1,1-ジクロロエタン	0.05	7.0	0.01	3.3	0.04	10	3.E+03 c)
24		○	○	1,1-ジクロロエチレン	0.08	9.4	0.11	6.3	0.12	8.2	2.E-01 c)
25		○	○	cis-1,2-ジクロロエチレン	0.14	21	0.18	14	0.17	23	2.E+02 c)
26		○	○	1,1,1-トリクロロエタン	0.25	2.2	0.31	2.9	0.23	5.5	6.E+03 c)
27			○	四塩化炭素	0.76	22	1.0	16	1.0	12	7.E-01 c)
28		○	○	1,2-ジクロロプロパン	0.09	5.6	0.04	3.9	0.06	4.3	5.E-01 c)
29			○	trans-1,3-ジクロロプロペン	0.19	6.6	0.18	5.4	0.20	7.3	3.E-01 c)
30			○	cis-1,3-ジクロロプロペン	0.09	3.5	0.10	3.5	0.12	4.2	3.E-01 c)
31		○	○	1,1,2-トリクロロエタン	0.10	3.9	0.09	3.0	0.03	2.3	6.E-01 c)
32		○	○	モノクロロベンゼン	0.10	1.1	0.14	1.3	0.06	2.1	1.E+02 c)
33		○	○	塩化ベンジル	0.00	0.23	0.00	0.56	0.01	0.21	2.E-01 c)
34		○	○	1,1,2,2-テトラクロロエタン	0.06	1.1	0.06	1.6	0.06	3.1	2.E-01 c)
35		○	○	1,4-ジクロロベンゼン	0.66	7.6	0.69	10	0.67	8.8	1.E+00 c)
36		○	○	1,2-ジクロロベンゼン	0.02	0.32	0.03	1.3	0.08	36	8.E+02 c)
37			○	臭化メチル	0.16	4.8	0.21	4.1	0.22	2.7	3.E+01 c)
38		○	1,2-ジブロモエタン	0.03	<0.16	0.04	4.4	0.02	0.87	5.E-02 c)	
39	フ ロ ン			GFC-114	0.21	14	0.23	27	0.22	9.0	
40			○	GFC-11	1.7	13	1.8	15	1.8	12	
41			○	GFC-113	0.76	60	0.77	28	0.78	10	
					以下ppm		以下ppm		以下ppm		
					0.41	2.4	0.42	3.4	0.38	3.2	
					一酸化炭素						

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) 網掛け部分の太字の数値は、優先取組物質に指定されている物質の濃度が基準値等を超えたことを示す。

注3) a): 環境基準値, b): 環境指針値, c): EPA10⁻⁵リスクレベル換算値