

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—

内藤季和 中西基晴

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、当センターで試作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～2005年1月、2005年7月～2007年3月

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 測定項目

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物質を測定した。加えて、しばしば高濃度が観測されるi-ペンタンとn-ペンタンについても7月から測定し、アクリロニトリルの妨害物質である2-メチル-1-ブテンについても11月から測定した。

これらの中には、千葉県が選定した重点管理物質中の35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32物質が含まれる(表1参照)。

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平行測定を実施。

2.4 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。

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、GC/MSは2005年度からHP5971からHP5973に変更した。

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(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: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

表1に、市原市岩崎西における2006年度及び2001～2005年度の各物質の年平均値、最高値(1時間値)及び規制対象区分を示す。

2006年度における市原市岩崎西の調査では、約3570時間のデータを得た。

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(環境基準値:3μg/m³)が前年度同様基準値を超えたが、他の3物質は、いずれも基準値以下であった。

また、環境指針値が示されているアクリロニトリル、塩化ビニルモノマーについては指針値以下であった。2006年に指針値が追加された1,3-ブタジエン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルムについては、1,3-ブタジエンが指針値と同じ2.5μg/m³で、他の2物質は指針値未満であった。

ベンゼン及び1,3-ブタジエンは2001年から2003年にかけて低下傾向が認められていたが、この3年間については、ベンゼンも1,3-ブタジエンも変動していた。

最高濃度が100μg/m³を超えた物質は、1,3-ブタジエン、i-ペンタン、n-ペンタン、n-ヘキサン、トルエン、エチルベンゼン、p+m-キシレン、トリクロロエチレン、ジクロロメタン、塩化ビニルモノマー、1,2-ジクロロエタンの11物質であった。この11物質について、風向別の濃度を確認したところ、1,3-ブタジエン、i-ペンタン、n-ペンタン、n-ヘキサン、エチルベンゼン、トリクロロエチレン、塩化ビニルモノマー、1,2-ジクロロエタンの8物質については特定の風向時に高濃度となった。

アクリロニトリルについて、2-メチル-1-ブテンによる妨害を11月から調査したところ、アクリロニトリルの測定値が平均で5～6%過大になっていることがわかった。

表1 2001～2006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.) 単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

分類	対象区分, 注1)		物質名	2001年度		2002年度		2003年度		2004年度 ^{注2)}		2005年度 ^{注3)}		2006年度 ^{注4)}	
	有害	重点		平均	最高	平均	最高	平均	最高	平均	最高	平均	最高	平均	最高
炭化水素	◎	○	ベンゼン	4.8	100	4.8	96	3.9	82	3.3	85	4.0	67	3.4	96
	◎	○	アクリロニトリル	1.5	110	1.3	220	1.1	110	1.1	200	2.0	332	1.8	90
	◎	○	1,3-ブタジエン	2.0	290	2.0	230	2.1	1100	1.3	64	1.8	100	2.5	295
			i-ペンタン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8.9	183
			n-ペンタン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.8	155
	○	○	n-ヘキサン	9.4	160	14	170	11	160	8.1	110	15	638	11	332
	○	○	トルエン	16	220	17	210	16	190	14	370	15	225	13	209
	○	○	エチルベンゼン	3.6	98	3.7	91	3.4	38	3.2	39	3.3	87	3.1	211
	○	○	p+m-キシレン	6.8	120	7.6	130	7.0	69	7.5	84	6.3	102	4.1	180
	○	○	o-キシレン	1.3	19	1.4	21	1.3	13	1.2	8.0	1.1	25	0.72	21
	○	○	スチレン	2.6	55	4.0	210	2.3	59	1.6	42	2.1	51	1.5	69
			4-エチルトルエン	0.40	7.9	0.49	11	0.43	4.5	0.39	5.4	0.31	29	0.19	4.4
	○	○	1,3,5-トリメチルベンゼン	0.31	13	0.38	14	0.33	3.0	0.29	7.9	0.29	39	0.20	3.9
	○	○	1,2,4-トリメチルベンゼン	1.2	28	1.3	44	1.2	8.9	1.1	29	1.1	30	0.70	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	1.1	100	1.4	165	1.0	103
	◎	○	テトラクロロエチレン	0.42	11	0.58	28	0.43	28	0.40	19	0.43	48	0.34	16
	◎	○	ジクロロメタン	2.4	78	2.6	200	2.3	58	2.3	110	2.3	160	1.9	126
	◎	○	塩化ビニルモノマー	3.1	160	4.2	410	1.3	940	1.1	84	1.3	302	1.1	173
	◎	○	クロロホルム	0.60	26	0.90	51	0.87	26	0.79	30	1.7	278	1.0	80
	◎	○	1,2-ジクロロエタン	1.0	69	1.0	160	0.77	62	0.93	230	1.2	754	0.87	162
	○	○	クロロメタン	1.4	13	1.8	25	1.6	25	1.5	24	1.6	64	1.5	13
	○	○	塩化アリル	0.01	1.7	0.01	3.3	0.02	1.4	0.06	6.1	0.11	8.8	0.06	13
	○	○	エチルクロライド	0.28	32	0.27	19	0.16	17	0.16	16	0.13	5.7	0.13	9.6
	○	○	1,1-ジクロロエタン	0.05	7.0	0.01	3.3	0.04	10	0.02	2.4	0.01	0.65	0.02	5.6
	○	○	1,1-ジクロロエチレン	0.08	9.4	0.11	6.3	0.12	8.2	0.05	10	0.04	6.1	0.04	14
	○	○	cis-1,2-ジクロロエチレン	0.14	21	0.18	14	0.17	23	0.25	37	0.12	9.1	0.20	28
	○	○	1,1,1-トリクロロエタン	0.25	2.2	0.31	2.9	0.23	5.5	0.17	1.3	0.16	2.0	0.15	1.4
		○	四塩化炭素	0.76	22	1.0	16	1.0	12	1.1	150	1.2	41	1.2	24
	○	○	1,2-ジクロロプロパン	0.09	5.6	0.04	3.9	0.06	4.3	0.04	3.2	0.04	6.5	0.03	5.0
		○	trans-1,3-ジクロロプロペン	0.19	6.6	0.18	5.4	0.20	7.3	0.22	5.9	0.15	3.7	0.14	18
		○	cis-1,3-ジクロロプロペン	0.09	3.5	0.10	3.5	0.12	4.2	0.08	3.6	0.04	1.6	0.06	9.1
	○	○	1,1,2-トリクロロエタン	0.10	3.9	0.09	3.0	0.03	2.3	0.04	3.5	0.01	2.0	0.01	2.2
	○		モノクロロベンゼン	0.10	1.1	0.14	1.3	0.06	2.1	0.07	5.9	0.08	0.8	0.05	2.1
	○	○	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	0.05	1.2	0.05	1.9	0.04	1.4
	○	○	1,4-ジクロロベンゼン	0.66	7.6	0.69	10	0.67	8.8	0.65	10	0.52	14	0.38	4.7
	○	○	1,2-ジクロロベンゼン	0.02	0.32	0.03	1.3	0.08	3.6	0.03	0.40	0.03	2.7	0.01	0.55
		○	臭化メチル	0.16	4.8	0.21	4.1	0.22	2.7	0.26	2.9	0.04	1.8	0.06	2.4
	○	1,2-ジブromoエタン	0.03	<0.16	0.04	4.4	0.02	0.87	0.00	<0.16	0.04	0.76	0.01	0.51	
フロン			CFC-114	0.21	14	0.23	27	0.22	9.0	0.17	1.6	0.19	10	0.19	3.5
		○	CFC-11	1.7	13	1.8	15	1.8	12	1.7	10	2.2	24	2.1	7.9
		○	CFC-113	0.76	60	0.77	28	0.78	10	0.75	6.6	0.81	13	0.80	5.8

注1) 対象区分の有害: ○; 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) 測定期間2004/4/1～2005/1/31 注3) 測定期間 2005/8/1～2006/3/31