

環境大気中炭化水素濃度及び固定発生源からの 炭化水素排出量と光化学オキシダントの関連

山口県衛生公害研究センター (所長 宮村恵宣)

岡田 三平・弘中 博史・松崎 幸夫

梅本 雅之*・才本 光穂**

A Study of Associations Between Photochemical Oxidant and Hydrocarbon Concentration in Ambient Air, Hydrocarbons Emission from Stationary Sources

Sanpei OKADA Hiroshi HIRONAKA Yukio MATSUZAKI

Masayuki UMEMOTO Mitsuo SAIMOTO

Yamaguchi Prefectural Research Institute of Health (Director: Dr. Shigenori MIYAMURA)

はじめに

光化学オキシダントは、岩国・和木地域で県下の他地域より高濃度になる頻度が高い。

光化学オキシダントの原因物質の一つとされている非メタン炭化水素を飽和脂肪族炭化水素、不飽和脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素の三族に区分した環境濃度と固定発生源からの排出量を中心に岩国・和木地域と周南地域について光化学オキシダント発生要因の比較を行った。

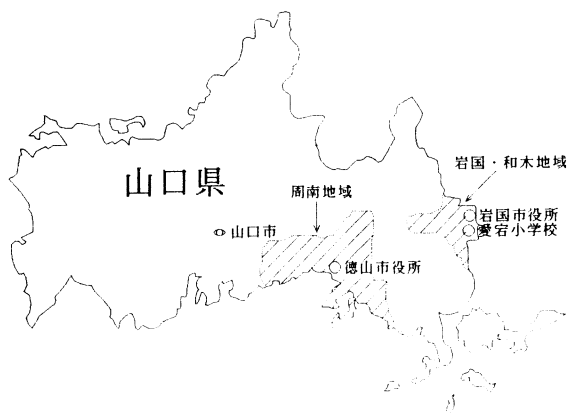


図1 調査対象地域及び測定地点

調査方法

1 環境調査

(1) 測定地点

図1に示した岩国市役所、愛宕小学校、徳山市役所の大気汚染常時監視測定局で行った。

(2) 調査期間、測定項目、測定時刻及び測定方法

岩国・和木地域の測定年月日

岩国市役所：昭和61年8月7日、8日

愛宕小学校：昭和61年8月5日、6日

周南地域の測定年月日

徳山市役所：昭和62年7月28日～7月31日

表1に測定項目、測定時刻、測定方法を示した。
ア 非メタン炭化水素中飽和脂肪族、不飽和脂肪族及び芳香族炭化水素の測定方法^{1)~3)}

(ア) 試料の採取

岩国市役所、愛宕小学校では20ℓの試料をテ

* 環境部環境保全課：山口市滝町1-1 ** 宇部環境保健所：宇部市常盤町2-3-28

表1 測定項目, 測定時刻, 測定方法

測定項目	測定時刻		測定方法
	岩国市役所, 愛宕小学校	徳山市役所	
非メタン炭化水素	毎正時連続測定	毎正時連続測定	炭化水素自動計測器
飽和脂肪族 不飽和脂肪族 芳香族	7, 11, 14, 17時の瞬時値(2分間) 岩国市役所においては8月	6-7, 8-9, 11-12, 13-14, 15-16, 17-18の 一時間値	1(2)アに示す 方法
オキシダント	毎正時連続測定	毎正時連続測定	オキシダント自動計測器

ドラーバッグに2分間で採取した。徳山市役所では正時から正時までの一時間連続採取した。

(イ) 非メタン炭化水素の三族への分離

濃縮した試料にメタンを内部標準として添加し、カラムを用いて三族の一部を除去し、炭化水素計測器でそれぞれを非メタン炭化水素として測定した。

2 発生源調査

(1) アンケート調査

地域内の各事業所について、環境庁の示した「炭化水素類の固定発生源に係るデータの把握について」⁴⁾に基づいて排出量調査を行った。

(2) アンケート補完調査

アンケート調査で化合物として把握できなかった炭化水素類(原油, ガソリン, 塗料等)の成分について、これら物質の飽和蒸気を一定量分取し環境調査と同様にカラム処理した後、炭化水素計測器で測定し三族の割合を算出した。

(3) 製造工程からの排出量調査

製造工程から排出される炭化水素で未把握の物質について実測を行い排出量を算出した。

(4) 給油所(ガソリンスタンド)からの排出量調査

受入, 給油時の排出係数⁵⁾及びガソリン, 灯油販売量^{6, 7)}自動車保有台数^{8, 9)}から算出した。

なお, 岩国・和木地域については昭和60年度, 周南地域については昭和58年度実績で調査を行った。

結果及び考察

1 環境調査

(1) 岩国・和木地域

ア 炭化水素

岩国市役所, 愛宕小学校における非メタン炭化水素, 非メタン炭化水素中三族及びオキシダント測定結果の平均値を表2-1, 表2-2に示した。

表2-1 非メタン炭化水素測定結果の平均値
(愛宕小学校)

項目 時刻	7時	11時	14時	17時	2日間の平均
非メタン炭化水素(ppbC)	290	290	280	470	330
飽和脂肪族(ppbC)	190(66)	180(61)	150(55)	250(54)	190(59)
不飽和脂肪族(ppbC)	38(13)	41(14)	31(11)	120(25)	53(16)
芳香族(ppbC)	64(22)	75(26)	98(35)	100(22)	88(26)
オキシダント(ppb)	11	37	54	55	39

注1, 四捨五入のため三族濃度の合計は非メタン炭化水素濃度と一致しない。また, 割合の合計も100とならない。

注2, ()内の数値は割合の%を示す。以下, 表2-2も同じ。

表2-2 非メタン炭化水素測定結果の平均値
(岩国市役所)

項目 時刻	7時	11時	14時	17時	2日間の平均
非メタン炭化水素(ppbC)	390	280	320	380	360
飽和脂肪族(ppbC)	200(51)	170(59)	200(63)	230(60)	210(59)
不飽和脂肪族(ppbC)	120(31)	41(5)	16(5)	53(14)	54(15)
芳香族(ppbC)	70(18)	100(37)	100(32)	100(27)	94(26)
オキシダント(ppb)	2	37	56	60	44

全測定値において飽和脂肪族の濃度が他の二族よりも高かった。また、両地点とも飽和脂肪族、不飽和脂肪族濃度が日中に低下する傾向があった。

非メタン炭化水素及び非メタン炭化水素中三族の平均も両地点間で一割程度の差であった。

つぎに、岩国市役所、愛宕小学校を同一地域とみなし、両測定地点の4日間を平均し、各炭化水素及びオキシダント濃度の経時変化を図2に、各炭化水素の割合の経時変化を図3に示した。

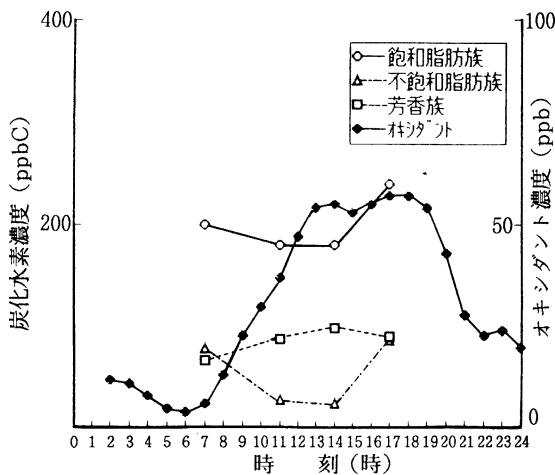


図2 4日間の各炭化水素及びオキシダント平均濃度変化 (岩国・和木地域)

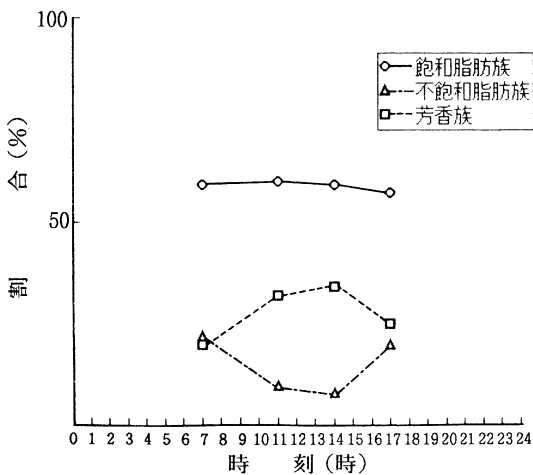


図3 4日間の各炭化水素平均割合変化 (岩国・和木地域)

濃度を時刻別にみると飽和脂肪族、不飽和脂肪族は、ともに11時、14時に低くなり芳香族は逆に11時、14時に高くなった。

つぎに、割合を時刻別にみると飽和脂肪族の変化は少なく、不飽和脂肪族は濃度変化と同様に11時、14時に低くなり、芳香族は濃度変化とは逆に11時、14時に高くなった。

光化学反応の始まる前の炭化水素の割合が一定と考えれば、不飽和脂肪族が光化学反応に関与し、他の二族の関与が少ないか、ほとんど無かったために11時と14時の不飽和脂肪族が減少し、飽和脂肪族及び芳香族の増加があったと考えられる。

イ 各炭化水素とオキシダントの関連

光化学オキシダントを生成する原因物質と考えられている非メタン炭化水素及びその中の三族の変化とオキシダントの関連について検討した。

8月5日～8月8日の4日間における同時刻の非メタン炭化水素濃度及び非メタン炭化水素中三族の割合とオキシダント濃度との相関係数を表3に示した。

同時刻の非メタン炭化水素、非メタン炭化水素中三族の濃度及び割合とオキシダント濃度との関連については、いずれの項目も5%の危険率で有意でなかった。

表3 同時刻の各炭化水素及びオキシダントとの相関係数 (n = 18)

項目		オキシダントとの相関係数
濃度	非メタン炭化水素	0.33
	飽和脂肪族	0.38
	不飽和脂肪族	0.01
割合	芳香族	0.29
	飽和脂肪族	0.23
	不飽和脂肪族	-0.20
	芳香族	0.03

ウ 非メタン炭化水素の光化学反応性の評価

環境大気における非メタン炭化水素の光化学反応性は炭化水素成分とOHラジカルとの素反応

速度定数と個々の炭化水素成分濃度との積和から評価¹⁰⁾され光化学反応性指標(OHREAC)として大気環境中炭化水素の光化学反応性の評価に用いられている。

南関東地域の調査¹¹⁾のOHREACを基に飽和脂肪族、不飽和脂肪族及び芳香族炭化水素の反応性指標を求め、これより岩国・和木地域の非メタン炭化水素の反応性指標を計算し表4に示した。この結果、8月6日、7日、8日の3日間は7時の値に較べ11時、14時と低くなっており、日中に反応性指標が低下する傾向がみられた。

表4 岩国・和木地域の反応性指標 (min⁻¹)

測定地点	測定日時	7時	11時	14時	15時	16時	17時
愛宕	8月5日	390	680	590	-	-	1500
小学校	8月6日	600	350	350	-	-	640
岩国	8月7日	780	310	640	-	-	380
市役所	8月8日	1200	490	300	940	860	980

表5 岩国・和木地域の時刻別平均の反応性指標 (min⁻¹)

項目	時刻	7時	11時	14時	17時
非メタン炭化水素		740	460	470	880
飽和脂肪族		210	180	180	260
不飽和脂肪族		440	150	140	500
芳香族		99	130	150	130

つぎに、8月5日から8月8日の4日間における時刻別平均の各炭化水素の反応性指標を表5に示した。

非メタン炭化水素の反応性指標は光化学反応することによって低下すると考えられ、表5に示したように7時の非メタン炭化水素中で約6割を占める不飽和脂肪族の反応性指標が7時から14時への低下が大きかった。

このことから、非メタン炭化水素中の不飽和脂肪族が他の調査¹²⁾でも述べられているように光化学反応への関与が大きかったと考えられる。

(2) 周南地域

ア 炭化水素

徳山市役所における非メタン炭化水素、非メタン炭化水素中三族及びオキシダント測定結果の平均値を表6に示した。

つぎに、4日間の各炭化水素及びオキシダント平均濃度の経時変化を図4に、各炭化水素の平均割合について経時変化を図5に示した。

4日間における非メタン炭化水素中三族濃度は岩国・和木地域とは異なり不飽和脂肪族と芳香族が逆で飽和脂肪族>不飽和脂肪族>芳香族の傾向がみられた。しかし、それぞれの族に特徴のある変化はなく変動も少なかった。割合の変化も濃度と同様に特徴のある傾向は認められなかった。

また、岩国・和木地域のように日中、濃度が低下する傾向もみられなかった。

表6 非メタン炭化水素測定結果の平均値 (徳山市役所)

項目	時刻	7時	9時	12時	14時	16時	18時	4日間の平均
非メタン炭化水素 (ppbC)		320	310	420	280	380	290	330
飽和脂肪族 (ppbC)		140(45)	140(45)	180(44)	130(45)	170(44)	140(48)	150(46)
不飽和脂肪族 (ppbC)		99(31)	90(29)	150(35)	92(33)	110(28)	90(31)	100(31)
芳香族 (ppbC)		74(23)	81(26)	88(21)	64(23)	110(28)	52(18)	76(23)
オキシダント (ppbC)		0	1	5	10	9	8	6

注1、四捨五入のため三族の合計は非メタン炭化水素濃度と一致しない。また、割合の合計も100とならない。

注2、()内の数値は割合を示す。

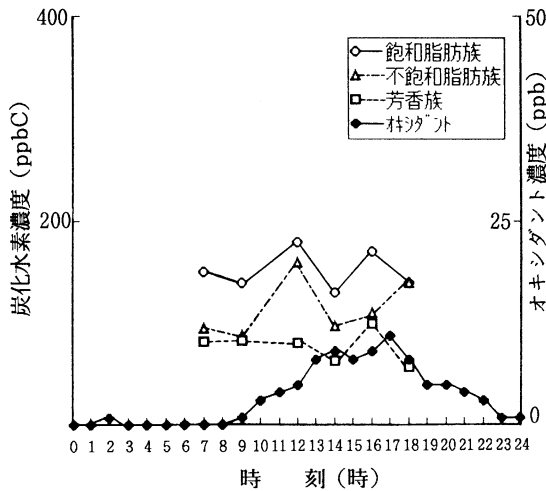


図4 4日間の各炭化水素及びオキシダント平均濃度変化 (徳山市役所)

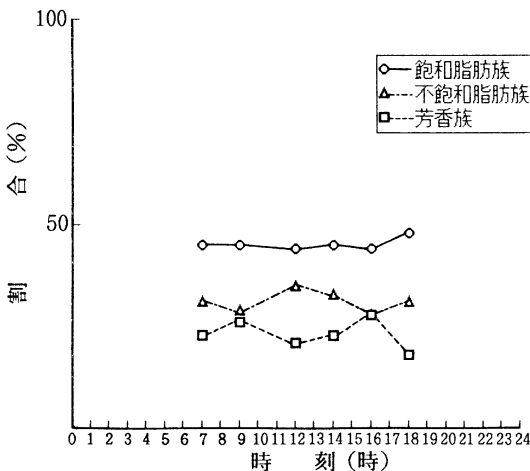


図5 4日間の各炭化水素平均割合変化 (徳山市役所)

イ 各炭化水素とオキシダントの関連

図4に示した4日間を平均したオキシダント濃度は低濃度で推移しており、調査期間中全正時のオキシダント濃度は示していないが、炭化水素を測定した時刻以外で、最高19ppbと低く、炭化水素とオキシダントの関係については岩国・和木地域のようにオキシダントが高濃度になった時に不飽和脂肪族炭化水素濃度及び割合の低下はみられなかった。

ウ 非メタン炭化水素の光化学反応性の評価

岩国・和木地域と同様に光化学反応性指標を算出して表7に示し、4日間を平均した非メタン炭化水素、非メタン炭化水素中三族の光化学反応性指標を表8に示した。

反応性指標は410~2500の範囲で、岩国・和木地域のような昼間に低下する傾向はみられなかった。

表7 徳山市役所の反応性指標 (min⁻¹)

月日時刻	7時	9時	12時	14時	16時	18時	平均
7月28日	950	770	490	620	1300	710	810
7月29日	800	780	680	470	590	770	680
7月30日	930	710	2500	1200	750	890	1200
7月31日	520	780	1100	740	1100	410	780

表8 徳山市役所の時刻別平均の反応性指標 (min⁻¹)

項目	時刻	7時	9時	12時	14時	16時	18時
非メタン炭化水素		800	760	1200	740	940	700
飽和脂肪族		160	150	190	130	180	150
不飽和脂肪族		520	480	880	530	590	460
芳香族		120	120	120	90	150	90

4日間の平均については不飽和脂肪族の一部を除き変動は少なかった。また、不飽和脂肪族が6割以上を占め、岩国・和木地域と同様であった。

反応性指標の時刻別変化が少なかったのは、調査期間中オキシダント濃度が高濃度にならなかったためとも考えられる。

(3) 徳山地区と岩国・和木地域の比較

ア 7時の測定値の比較

表9に光化学反応のあまり進んでいないと考えられる7時の非メタン炭化水素、非メタン炭化水素中三族について、濃度、割合及び反応性指標の範囲とそれぞれの平均値を示した。

平均値でみると非メタン炭化水素濃度は同程度、非メタン炭化水素中三族については濃度、割合とも飽和脂肪族が岩国・和木地域が高く、不飽和脂肪族、芳香族は徳山地区が若干高かった。

表9 7時の測定結果の比較

項目	地区名	最小値～最大値		平均値	
		徳山	岩国・和木	徳山	岩国・和木
非メタン炭化水素(ppbC)		200～470	280～470	320	338
飽和脂肪族(ppbC)		100～230	150～250	148	195
不飽和脂肪族(ppbC)		66～120	6～150	95	80
芳香族(ppbC)		26～160	17～150	82	66
飽和脂肪族(%)		37～53	48～70	45	58
不飽和脂肪族(%)		18～39	2～31	31	22
芳香族(%)		13～34	6～37	23	20
反応性指標 (min ⁻¹)		520～950	390～1200	800	740

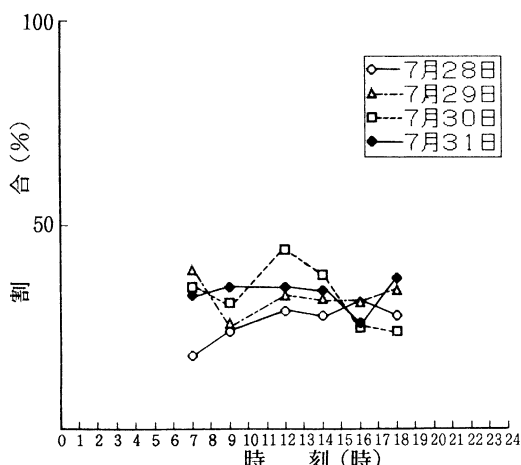


図6 不飽和脂肪族炭化水素割合変化
(徳山地区)

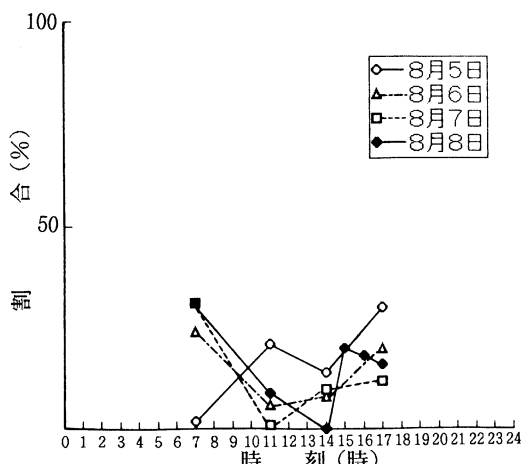


図7 不飽和脂肪族炭化水素割合変化
(岩国・和木地域)

つぎに、反応性指標を比較すると平均では徳山地区が高いが、範囲は岩国・和木地域のほうが広がった。

このように、両地区で調査時の7時の非メタン炭化水素を比較すると、光化学反応性指標は徳山地区で高い。このことは、不飽和脂肪族、芳香族炭化水素濃度が高かったためと考えられる。

イ 不飽和脂肪族炭化水素の比較

岩国・和木地域の調査で光化学オキシダント生成に関与している可能性が考えられた不飽和脂肪族について割合の経時変化を図6及び図7に示した。

両地域を比較すると、調査期間中の日中最高オキシダントは徳山地区で低く、岩国・和木地域では比較的高かった。オキシダントが上昇しなかった徳山地区においては、不飽和脂肪族が日中低下せず、オキシダントが上昇した岩国・和木地域では、日中に低下する日がみられた。このことは、徳山地区でオキシダントが高濃度にならなかったため不飽和脂肪族の変化が少なかったためとも考えられる。

2 発生源調査

(1) 炭化水素

アンケート、アンケート補完調査、実測調査等で岩国・和木地域と周南地域及び周南地域のうちの徳山地区における炭化水素化合物の年間排出量を算出し、炭化水素の種類別に表10に示した。

なお、岩国・和木地域は昭和60年度、周南地域は昭和58年度の排出量^{2,13)}である。

排出量を地域別に比較すると岩国・和木地域の3000 t/年に対して、周南地域では4700 t/年と約1.6倍の炭化水素排出量であった。

また、光化学反応性の高いといわれている不飽和脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素はともに周南地域で3倍以上排出されていた。

周南地域での、その他(不明を含む)の排出量715 t/年のうち約500 t/年が塗料から排出される炭化水素であり、これらのなかには光化学反応性の比較的高い溶剤が多く含まれており、不飽和脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素の排出割合は

周南地域がさらに多くなる。

周南地域は東西に延長が約25kmあり、単純に比較できないため、岩国・和木地域と徳山地区の炭化水素排出量を比較すると、岩国・和木地域は約2倍の排出量であった。しかし、岩国・和木地域のエステル類は光化学反応性がほとんど無い酢酸メチルであり、光化学反応性の比較的高い不飽和脂肪族炭化水素及び芳香族炭化水素が徳山地区で約560 tと岩国・和木地域より多く排出されていた。

このことから、炭化水素からみると徳山地区の方がオキシダント濃度が高くなる可能性があると考えられる。しかし、オキシダント濃度が岩国・和木地域で比較的高いのは他の理由があると考えられる。

(2) 窒素酸化物

表11に両地域の固定発生源からの窒素酸化物排出量¹⁰⁾を示した。

岩国・和木地域と周南地域を比較すると周南地

域が6倍強の排出量であった。また、岩国・和木地域と徳山地区を比較しても徳山地区のほうが多く排出されていた。

固定発生源からの窒素酸化物はNOの形態ではほとんど環境大気中に排出されており、このNOは一時的に光化学反応の速度を低下させ、局地的にオキシダントの大部分を占めるオゾン低下させる効果があるといわれており、窒素酸化物の排出量が多い徳山地区においても同様な効果が現われている可能性が考えられる。

まとめ

- 1 岩国・和木地域では平均値で非メタン炭化水素濃度350ppbC、飽和脂肪族炭化水素濃度200ppbC、不飽和脂肪族炭化水素濃度54ppbC、芳香族炭化水素濃度91ppbCであった。

徳山地区では平均値で非メタン炭化水素濃度330ppbC、飽和脂肪族炭化水素濃度150ppbC、不飽和脂肪族炭化水素濃度100ppbC、芳香族炭

表10 炭化水素の地域、種類別排出量

(t/年)

地域及び地区 項目 排出量	岩国・和木地域		周南地域		徳山地区	
	排出量 (t)	割合 (%)	排出量 (t)	割合 (%)	排出量 (t)	割合 (%)
飽和脂肪族炭化水素	823	27.6	1716	36.4	463	35.1
不飽和脂肪族炭化水素	144	4.8	769	16.3	361	27.3
芳香族炭化水素	295	9.9	713	15.2	197	14.9
アルコール類	22	0.7	286	6.1	81	6.1
ケトン類	143	4.8	52	1.1	2	0.1
エステル類	1213	40.6	62	1.3	2	0.1
有機塩素化合物	311	10.4	396	8.4	96	7.3
その他(不明を含む)	37	1.2	715	15.2	120	9.1
合計	2988	100	4709	100	1322	100

表11 窒素酸化物排出量 (昭和58年度)

(NO₂換算 t/年)

地域名 市町名	岩国・和木地域		周南地域			
	岩国市	和木町	新南陽市	徳山市	下松市	光市
排出量	1950	1546	16919	4005	708	478
合計	3496		22110			

化水素濃度76ppbCであった。

この結果は、中央公害対策審議会の答申(昭和51年8月13日)で示された光化学オキシダント生成防止のための大気中炭化水素濃度以上の値であった。

2 岩国・和木地域と徳山地区を比較すると濃度、割合とも飽和脂肪族炭化水素が岩国地区で高く、不飽和脂肪族は徳山地区が高かった。

3 光化学反応性指標は平均値で徳山地区が高く7時の値も徳山地区のほうが高かった。

このことは、徳山地区のほうが、光化学オキシダントは炭化水素からみれば高濃度になる可能性がある。

4 オキシダントと非メタン炭化水素、非メタン炭化水素中三族との関係は明確にはできなかったが、比較的オキシダント濃度の高くなった岩国・和木地域でオキシダントの高くなる日中に、不飽和脂肪族炭化水素濃度が低下することから、この炭化水素の光化学オキシダントへの関与が考えられる。

5 固定発生源からの炭化水素排出量を両地域で比較すると周南地域が約1.6倍多かった。

また、光化学反応性の高い不飽和脂肪族、芳香族炭化水素の排出量は徳山地区だけでも岩国・和木地域より多かった。

6 固定発生源からの窒素酸化物排出量は周南地域が6倍強と多かった。

以上のように炭化水素からみると徳山地区でオキシダントが高濃度になる可能性はあるが実際は高くない、この理由を窒素酸化物、特に一酸化窒素の面からも検討していく必要があると考え

る。

文献

- 1) 日本分析化学会 近畿支部編：機器分析実験法(下)．第5改稿．化学同人,660p.1969
- 2) 昭和60年度炭化水素類固定発生源等実態調査報告書：山口県公害センター(1986)
- 3) W.B.Innes, et al：Anal.Chem.2,1198(1963)
- 4) 炭化水素類の固定発生源に係るデータの把握について：昭和58年3月10日付 環境庁(1983)
- 5) 炭化水素類・固定発生源データ整備に係る排出量推計の方法について：環境庁(1985)
- 6) 山口県統計課編：山口県勢要覧．山口県統計協会，P58.(1985)
- 7) 山口県統計課編：山口県勢要覧．山口県統計協会，P59.(1987)
- 8) 山口県統計課編：山口県統計年鑑．山口県統計協会，p166.(1984)
- 9) 山口県統計課編：山口県統計年鑑．山口県統計協会，p166.(1986)
- 10) 鶴野伊津志ほか：国立公害研究所研究報告．61, 29～45(1984)
- 11) 才木義夫ほか：大気汚染学会誌．20, 179～187(1985)
- 12) 横浜市公害研究所：10年のあゆみ 横浜市公害研究所設立10周年記念誌，p21(1987)
- 13) 山口県：炭化水素類に係る基本発生源データの取りまとめ結果の報告等について(1986)
- 14) 山口県：昭和59年度ばい煙発生源施設等実態調査資料(1984)