

光化学大気汚染に係る大気中炭化水素の連続測定調査

Continuous Determination of Hydrocarbons for
Photochemical Air Pollution

高橋 篤 Atsushi TAKAHASHI

張山 嘉道 Yoshimichi HARIYAMA

緒方 行治 Yukiji OGATA

1 はじめに

従来、大気中の炭化水素成分の測定は真空瓶あるいはバッグによる試料採取により行われてきたが、この方法では瞬時の値しか測定できず、連続的な濃度変化を測定するのは困難であった。そこで以上のような問題点を克服するために、30分毎に1回、15成分の炭化水素を自動測定できる装置を開発した。この装置を用いて固定発生源近傍（川崎区浮島町）における炭化水素成分の濃度変化を連続測定し、その調査結果を報告した¹⁾。

今回は川崎市の中で夏期にオキシダント濃度が比較的高くなる北部地域に位置する麻生一般環境大気測定所に本装置を設置し、炭化水素成分濃度を連続測定し、オキシダント濃度と炭化水素成分濃度との関係について解析したので報告する。

2 調査方法

2.1 調査地点

川崎市麻生区百合丘2-10
麻生一般環境大気測定所

2.2 調査期間

1987年7月30日から8月10日まで

2.3 測定方法

連続自動炭化水素成分測定装置を用いた。本装置の仕様ならびに動作方法については既報¹⁾を参照されたい。なお測定成分はエタン、エチレン、

プロパン、プロピレン、イソブタン、ノルマルブタン、アセチレン、イソペンタン、ノルマルペンタン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、パラキシレン、メタキシレン、オルトキシレンの15成分である。またオキシダント測定については既設の中性ヨウ化カリウム法による自動測定機の値を用いた。

3 結果

測定期間中の各炭化水素の測定結果の要約を表1及び図1に示す。最も平均濃度が高かったのはトルエンでその全測定成分に対する割合も37.8%に達した。2番目に濃度が高かったのはメタキシレンであり、3番目はベンゼン、4番目はエチルベンゼンと4位まで芳香族系の炭化水素であった。今回の測定地点では芳香族系炭化水素の割合が高く73.5%に達した。パラフィン系炭化水素は16.1%であり、オレフィン系炭化水素は10.4%であった。前回の調査地点（川崎区浮島）における各炭化水素の平均濃度は図2に示すとおりであり、成分の割合はパラフィン系が60.7%、オレフィン系が21.4%、芳香族系は17.9%であり、今回の測定地点の成分と大きく異なっている。そこで今回最も濃度の高かったトルエンとオキシダントの全測定期間中の濃度推移を図3に示す。延べ12日間の中でオキシダント日最高値0.06ppmをこえた日が2日（7月30、31日）あった。

表1 炭化水素の測定結果

物質名	平均濃度	最大濃度	割合 (%)
エタン	0.34	2.0	2.1
エチレン	1.0	7.0	6.5
プロパン	0.56	10.4	3.5
プロパン	0.19	6.3	1.2
iブタン	0.27	2.5	1.7
nブタン	0.53	4.4	3.3
アセチレン	0.44	2.8	2.7
iペンタン	0.57	4.2	3.6
nペンタン	0.32	2.8	2.0
ベンゼン	1.7	8.2	10.4
トルエン	6.1	32.0	37.8
eベンゼン	1.2	8.4	7.5
pキシレン	0.31	2.7	1.9
mキシレン	1.8	10.4	11.0
oキシレン	0.78	4.9	4.9

単位：ppb

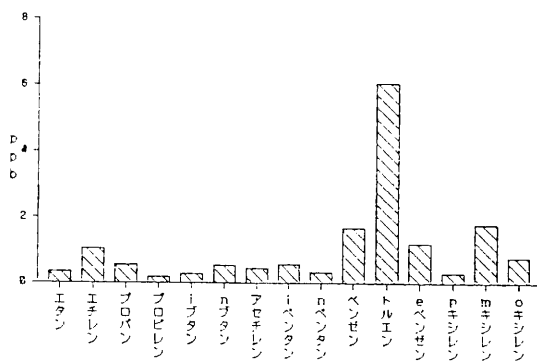


図1 麻生測定所における平均炭化水素成分濃度

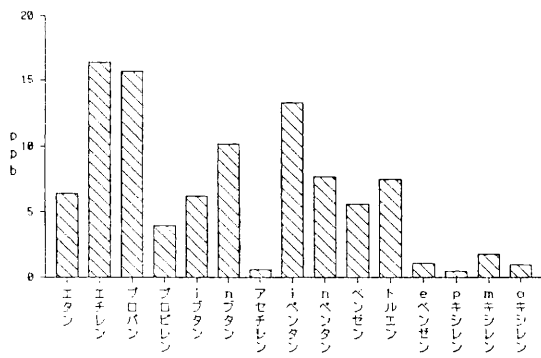


図2 川崎区浮島における平均炭化水素成分濃度

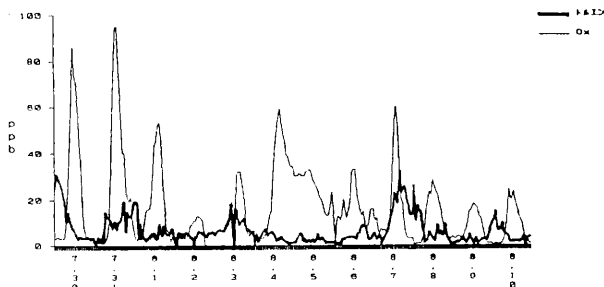


図3 測定期間中のオキシダントとトルエンの濃度推移

4 考察

4.1 オキシダント高濃度日の解析

オキシダント高濃度日として7月30日について解析を行った。当日は朝8時頃よりオキシダント濃度が上がりはじめ、12時には日最高値の86ppbを記録した。一方トルエンは午前1時頃をピークに下がりはじめ23時には最低値の1.5ppbを示した(図4)。つぎに光化学反応性の低いベンゼンとトルエンの比を時間帯にわけて比較した(表2)ところ10時から14時の間の値が最も低い。このことは日中のこの時間帯においてトルエンが移流、拡散以外に光化学反応に関与していることに原因がある可能性が高いと思われる。

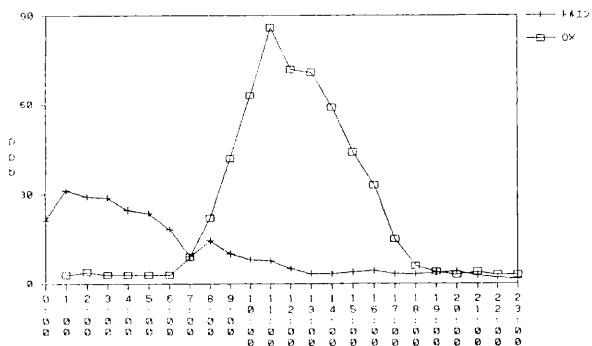


図4 7月30日におけるトルエンとオキシダントの濃度推移

表2 時間帯別のトルエン/ベンゼン比

時間帯	トルエン/ベンゼン
日平均	3.168
8時から16時	3.016
9時から15時	2.718
10時から14時	2.590

4.2 オキシダント日最高値と炭化水素成分濃度との関係

オキシダント日最高値と炭化水素成分濃度日最高値との間に表3に示すような相関関係が得られた。すなわちベンゼンが最も相関係数が高く、トルエンは6番目であった。いずれにしてもこれらの炭化水素では0.6以上の高い相関があることが明らかとなった。次に炭化水素の日中の光化学反応性を考慮して、光化学オキシダント発生防止のための非メタン炭化水素の指針に従って、各炭化水素成分の午前6時から9時までの3時間平均値を求め、それとオキシダント日最高値との相関を求めた(表4)。その結果トルエンが最も相関係数が高くなり、一方、ベンゼンは表3に示した0.874から0.291へと急落した。これはベンゼンとトルエンの光化学反応性の違いに原因すると思われる。

そこで各測定日におけるトルエンの午前6時から9時までの3時間平均値とオキシダント日最高

表3 オキシダント日最高値と炭化水素日最高値との関係

順位	物質名	相関係数
1	ベンゼン	0.874
2	n-ブタン	0.869
3	i-ペンタン	0.828
4	エチレン	0.785
5	プロパン	0.754
6	トルエン	0.747
7	m-キシレン	0.669

表4 オキシダント日最高値と6時から9時の炭化水素平均値との関係

順位	物質名	相関係数
1	トルエン	0.851
2	アセチレン	0.818
3	成分合計値	0.793
4	i-ペンタン	0.740
5	プロパン	0.698
6	m-キシレン	0.665
7	ベンゼン	0.291

値との関係をプロットしたところ図5に示すような回帰直線がえられた。7月30日や31日のようなオキシダント高濃度日は回帰直線上によくのっている。

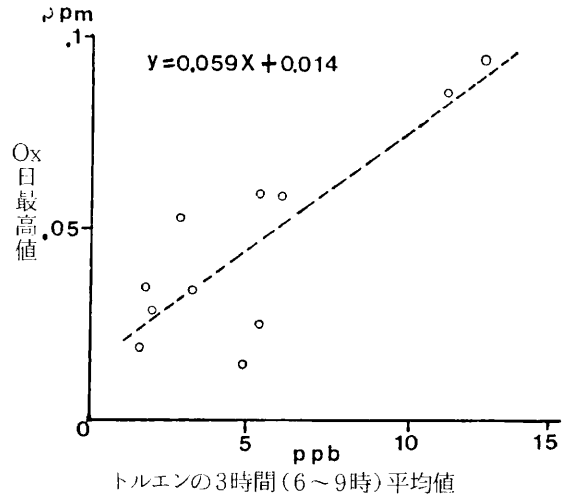


図5 オキシダント日最高値と6~9時のトルエン平均濃度の関係

5 まとめ

今回の調査地点においては炭化水素成分の中で芳香族の占める割合が高く、中でもトルエンの濃度が測定した15成分のなかで平均すると37.8%と高い割合を占めていた。さらにオキシダント日最高値とトルエン濃度の午前6時から9時の3時間平均値との間に高い相関があったことから光化学大気汚染にトルエンが大きく関与していることが推察され、さらにトルエンは光化学反応によりベンズアルデヒド、ニトロフェノール、安息香酸、クレゾールのような人体に有害な物質を生成することから重要な大気汚染物質の一つと考られる。

文献

- 1) 高橋 篤：自動測定装置を用いた臨海工業地域(浮島地区)における炭化水素の連続測定調査, 川崎市公害研究所年報, 16, 12~18(1989)
- 2) 花井義道, 加藤龍夫, 山下 暁: 光化学スモッグ成分に対する芳香族炭化水素の役割(トルエンの光化学反応について), 横浜国立大学環境科学研究所センター紀要, 5, 53~70(1979)