

炭化水素類の濃度と光化学オキシダント濃度上昇との関係について (II)

Relationship between the Concentration of Hydrocarbons and the Increasing Concentration of Photochemical Oxidants (II)

本田 雄一

Yuichi HONDA

要 旨

昨年に引き続き、県下4地点における環境大気中の炭化水素類濃度について調査した。

調査地点の環境大気中の主要な炭化水素類はキシレン類、エチルベンゼン、トルエン、β-ピネンであり、キシレン類とエチルベンゼンはよく似た挙動を示し、植物由来と考えられるβ-ピネンを含め、温暖期に濃度が高まりやすい傾向があった。トルエンには一定の傾向が見られず、寒冷期でも濃度が高くなることがあった。

また、調査地点の環境大気中の炭化水素類の総量や光化学オキシダント生成能は、他県の例と比較しても高く、気温や日射量とあわせて考えると、光化学オキシダント濃度が高まりやすい条件であると考えられた。しかし、調査地点における光化学オキシダント濃度の上昇要因は、単にオキシダント生成能だけでなく、地形や気象その他の影響も大きいと考えられた。

ただし、今後の気候変動や都市化の進展によっては、高濃度の光化学オキシダントが発生する可能性があり、このことを未然に防止するためには、引き続き揮発性有機化合物排出量の削減などを進めていくことが必要と思われる。

キーワード：光化学オキシダント 炭化水素類

I はじめに

近年、光化学オキシダントの原因物質と考えられている窒素酸化物や炭化水素類の排出量は全国的な削減の取組により減少傾向にあるが、光化学オキシダントについては越境移入等の影響もあって、本県も含め全国的に漸増傾向にある。¹⁾²⁾³⁾⁴⁾このことから、本県の光化学オキシダント濃度上昇の原因究明のため、これまでほとんど把握されていなかった炭化水素類の組成について調査を行うこととなった。

分析方法については、木下⁵⁾ら、旗本⁶⁾らの方法によって、主要成分のほぼ全てについて一斉分析できることがわかった。さらにこの方法を用いて、本県内4地点における環境大気中の炭化水素類の組成と、春から秋にかけての濃度変化について調査したところ、地域や季節による変動はあるものの、直島局を除く3地点では6種類の成分が全体の7割以上を占めており、光化学オキシダント生成能⁷⁾で重み付けした場合、キシレン類、トルエン、エチルベンゼン、プロピレン、β-ピネンの5種類が全体の8割を占めていることがわかった。しかし、単年度の調査では調査点数が少なかったこともあり、光化学オキシダント濃度上昇にどの程度寄与しているかについては明らかにはならなかった。

そこで、今年度も引き続き県下4地点の環境大気中の炭化水素類濃度の変化について調査するとともに、光化学オキシダント濃度上昇への寄与度や日変動について調査した。

II 材料および方法

1 採取地点及び分析方法

環境大気試料の採取地点及び分析方法は昨年の報告⁸⁾と同様とし、坂出市役所局、丸亀市役所局、直島町役場局、瀬居島局の4地点でパッシブキャニスターサンプラー(流量固定型3.0ml/min)を用いて約24時間連続吸引した試料を超高純度窒素ガスで200kPaに加圧して保存し、大気濃縮導入装置を取り付けたGC-MSで一斉分析を行った。

2 採取期間

1年を通じた季節変動については、毎月実施している有害大気汚染物質のモニタリング調査で採取した試料のうち、5月から翌年3月までのものを用いて調査した。日変動の調査には丸亀市役所局で4月から9月にかけて約1ヶ月間隔で4日間連続して採取した試料を用いた。

Ⅲ 結果

1 環境大気中の炭化水素類濃度について

各調査地点の環境大気中に含まれる炭化水素類濃度の平均値に基づく成分構成を図1に、各成分濃度にMIR値を乗じた光化学オキシダント生成能から見た成分構成を図2に示す。

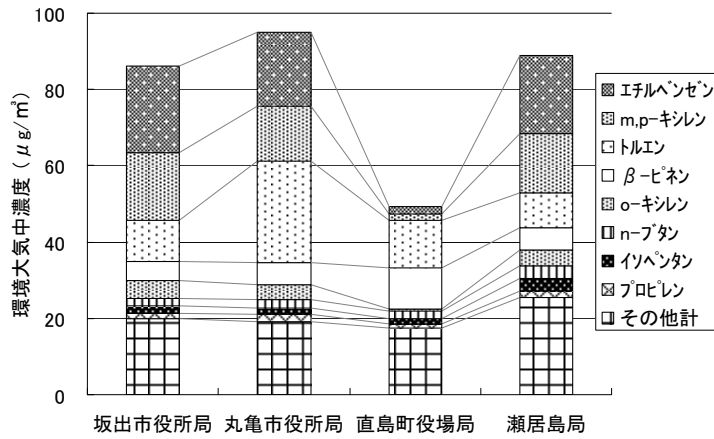


図1 炭化水素類の成分構成

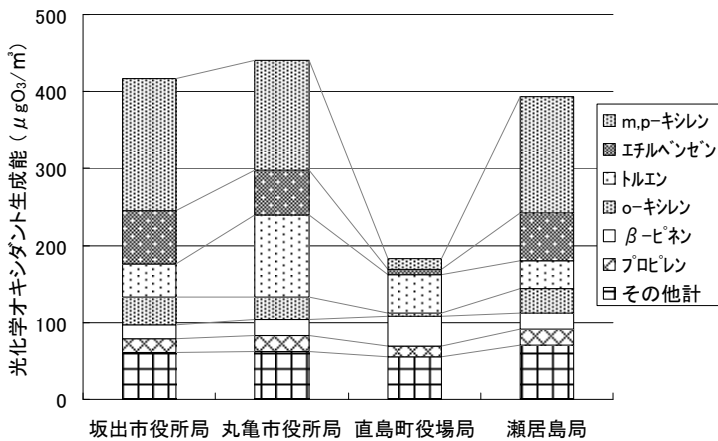


図2 光化学オキシダント生成能から見た成分構成

炭化水素類濃度の成分構成については、濃度が低くなる寒冷期を含めた平均値であるので、各成分の濃度は昨年報告した値より低くなっているが、組成比や主要な成分についてはほぼ同じであり、直島局を除く3地点ではエチルベンゼン、キシレン類、トルエン、β-ピネンが全体の7割以上を占めていた。各成分濃度にMIR値を乗じた光化学オキシダント生成能で比較した場合でも、直島局を除く3地点ではこの4成分で概ね8割を占めていた。

主要な炭化水素類について、各調査地点における濃度の推移を図3に示す。

季節変動についても昨年の結果とよく似た傾向が認められた。つまり、エチルベンゼンとキシレン類の挙動は

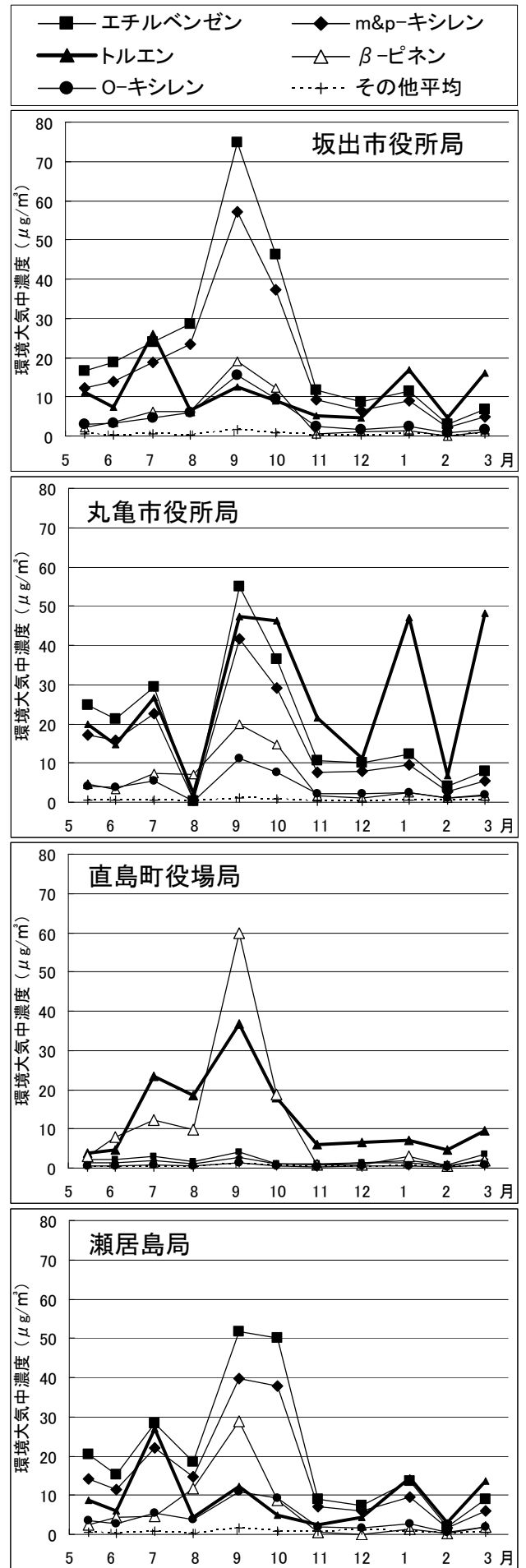


図3 炭化水素類濃度の季節変動

よく似ており、地域間差が小さく、気温の影響を受けるように春から夏の温暖期に濃度が高くなり、寒冷期には低くなった。植物由来と考えられるβ-ピネンについては、昨年と同様、生育が活発になる温暖期において濃度が高くなる傾向が認められた。一方、トルエンは濃度や季節変動についても昨年とは違う推移を示し、一定の傾向が認められなかった。

2 丸亀市役所局における主要成分の日変動について

丸亀市役所局で、4月から9月に約1ヶ月間隔で4日間連続して採取した環境大気試料中の主要な炭化水素類濃度の推移を図4に示す。

7月30日から8月2日にかけては太平洋高気圧が強く張り出しており、太平洋側の空気が大量に流入したためか、全体に極端な低濃度となった。

丸亀市役所局における環境大気中のエチルベンゼン及びキシレン類濃度の日変動については、季節変動で見られたのと同様によく似た挙動で推移しており、その変動幅はトルエンほど大きくなく、環境大気中の濃度は比較的安定しているようだった。一方、トルエンについては1年を通じて濃度が高いことが多く、季節変動も規則性が見られなかったが、日変動についても全ての期間を通じて大きな変動が見られ、多くの期間で他の成分とは違う挙動を示した。

3 光化学オキシダント濃度との関係について

炭化水素類の光化学オキシダント生成への寄与程度を評価するため、各物質の濃度にMIR値で重み付けした光化学オキシダント生成能の値と光化学オキシダント濃度の関係を図5に示す。

光化学オキシダント濃度は、光化学オキシダント生成能が $200 \mu\text{gO}_3/\text{m}^3$ 程度と低いときでも環境基準である60ppb前後まで高まることがあり、光化学オキシダント生成能が $700\sim 1000 \mu\text{gO}_3/\text{m}^3$ と高いときでも60ppb前後と、明らかな関係性は認められなかった。

光化学オキシダント濃度が上昇しやすい5月から10月上旬までの期間で、薄曇り以上の日射量があった日のみについて、光化学オキシダント生成能と光化学オキシダント増加量の関係を図6に示す。なお、光化学オキシダント増加量は、その日の最高値から、オキシダント濃度が最も低下する早朝6時から8時の濃度の平均値との差から求めた。早朝の時点での濃度は、まだ光化学反応

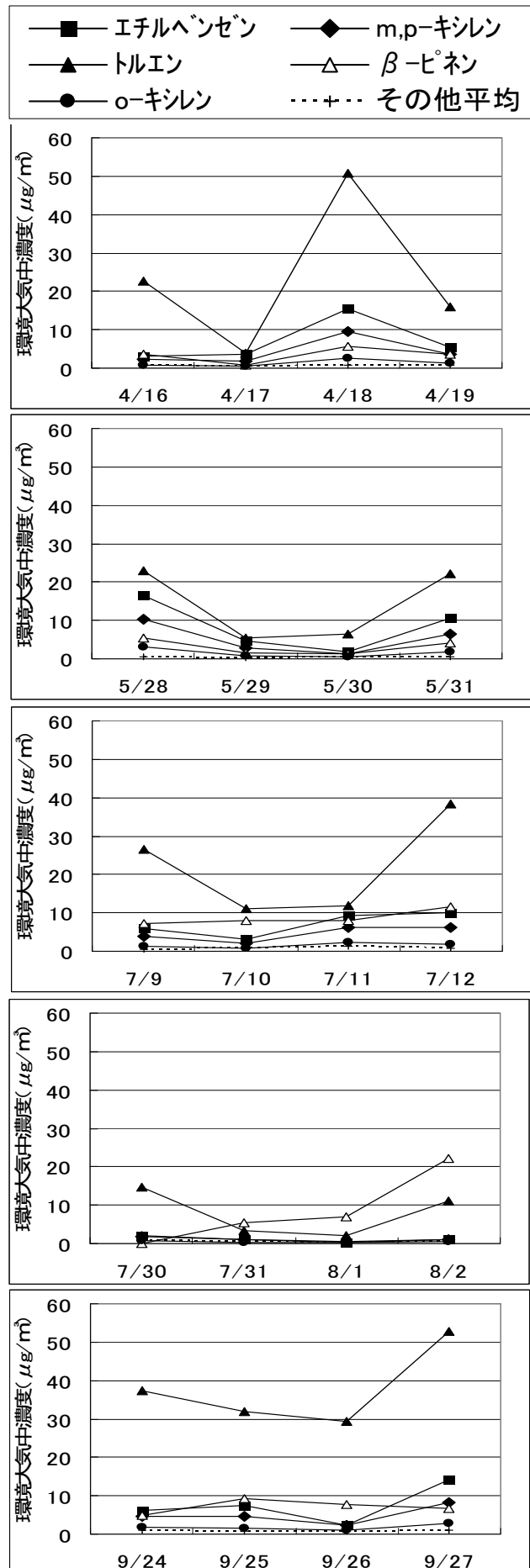


図4 丸亀市役所局における炭化水素類濃度の日変動

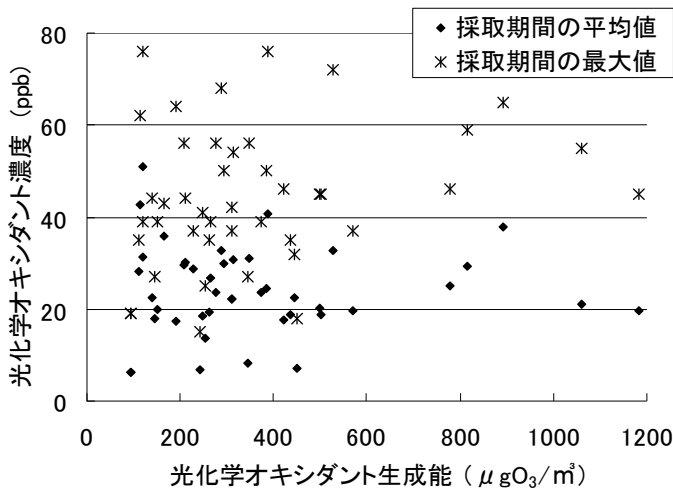


図5 光化学オキシダント生成能と光化学オキシダント濃度の関係

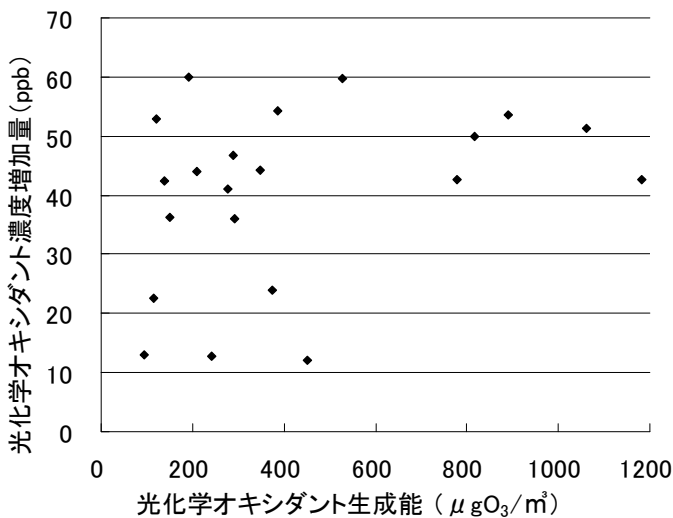


図6 光化学オキシダント生成能と光化学オキシダント増加量の関係

によってオキシダント濃度が上昇していないため、前日からの持ち越しや他からの移入分と考えられる。

光化学オキシダント生成能が $600 \mu\text{gO}_3/\text{m}^3$ より高いグループの増加量の平均は 48ppb で、 $600 \mu\text{gO}_3/\text{m}^3$ より低いグループの平均の 38ppb より約 10ppb 程度高かった。

IV 考察

1 本県の環境大気中の炭化水素類濃度の特徴と日変動について

季節変動については昨年とよく似た傾向が認められたことから、エチルベンゼン、キシレン類、トルエン、 β -ピネンの濃度が高く、エチルベンゼン、キシレン類、 β -ピネンについては特に温暖期に高濃度になることが、本県の環境大気中の炭化水素類濃度の特徴と考えられる。

トルエンの環境大気中での半減期は 1～3 日程度と短く⁹⁾、大気中に放出された後その濃度は急激に低下していると思われる。日変動が大きく、季節変動についても一定の傾向が見られないのは排出源が多様で、その排出についても不定期である可能性が高い。一方、エチルベンゼンとキシレン類の半減期は半日から 1 日程度¹⁰⁾¹¹⁾とさらに短い、日変動が小さく比較的安定していることから、発生源から安定的に排出されていることが予想される。

文献情報による比較では、東京都環境科学研究所による調査⁴⁾、新潟県保健環境科学研究所による調査⁵⁾の結果と比較した場合、これらの地域では炭素数が 5 以下のアルカンやアルケンが主要成分で、芳香族炭化水素のほとんどがトルエンであるのに対し、本県は芳香族炭化水素類が過半数を占め、その中でもエチルベンゼンとキシレン類の濃度が特徴的に高いという違いがあった。また、炭化水素類の総量が比較的高く、MIR 値から推定した光化学オキシダント生成能も高いことから、光化学オキシダント濃度が上昇しやすい条件であるといえる。

2 光化学オキシダント濃度との関係について

これまでの調査では、炭化水素類による光化学オキシダント生成能は低くても、光化学オキシダント濃度は 80ppb 近くまで上昇することはあり、今回の調査地点では、光化学オキシダント生成能以外の要因も、光化学オキシダント濃度の上昇に大きく寄与している可能性は高い。

光化学オキシダント濃度が上昇しやすい条件としては、気温が高く、日射量が多く、原因物質である窒素酸化物と炭化水素類、もしくはその過酸化濃度が高いことがあげられる。本県は温暖な気候で晴天が多いため日射量が多く、今回の調査で原因物質となる炭化水素類濃度も高いことから、光化学オキシダント濃度が高まりやすい条件であることがわかった。

しかし本県では光化学オキシダント濃度が高まりやすい温暖期においても、予報レベルである 100ppb を超えることがほとんどない。これは、本県の地形が平坦で風をさえぎるものが少なく、瀬戸内海に広く面していることで、図 7 に示すように日射量が多いと確実に海陸風が吹くためではないかと考えられる。つまり、幹線道路や工業地帯から炭化水素類などは常に発生しているものの、炭化水素類が光化学反応で過酸化物質になる前に風で移送、

攪拌され希釈されているからではないかと考えられる。

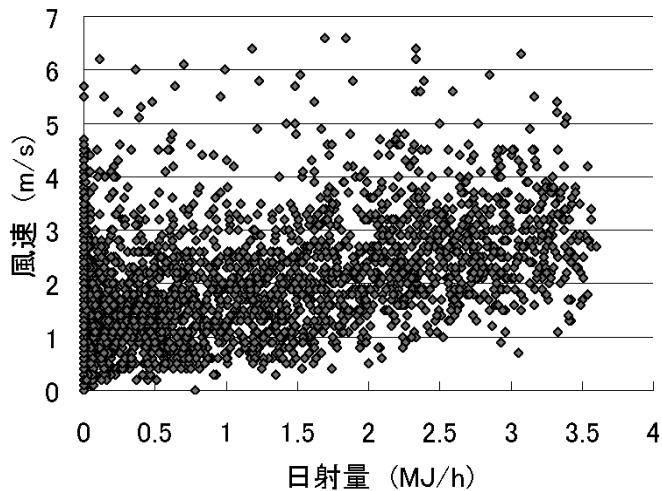


図7 日射量と風速の関係 (丸亀市役所局)

V まとめ

本県の環境大気中の炭化水素類の主要成分はキシレン類、エチルベンゼン、トルエン、 β -ピネンで、環境大気中の炭化水素類の総量も比較的高く、光化学オキシダント濃度が上昇しやすい条件であった。しかし、地形や気候的な要因によって、現在の本県の光化学オキシダント濃度は、極端に高くなっていないと考えられた。

しかし、近年の報告¹²⁾では、大都市を中心に発生するヒートアイランド現象によって原因物質を多く含んだ大気はその周辺に滞留し、180ppbを超える高い濃度の光化学オキシダントが発生するようになってきているとのことである。つまり、光化学オキシダント濃度が上昇する条件がある本県においては、都市の高層化によって海陸風の流れが阻害されたり、温暖化の進行によってヒートアイランド現象が助長されるようになった場合、同様に高濃度の光化学オキシダントが発生する可能性が考えられる。

こうした事態を未然に防止するためには、引き続き揮発性有機化合物の排出量削減に努めていくことが望まれる。しかし、比較的規模が大きい発生源については、法による規制と企業の自主的な取り組みにより、既に改善が進んでいる。そこで、今後は小規模な排出源においても対応できるような、安価で簡易な方法で環境大気中に放出される炭化水素類を削減できる技術の開発が必要になってくると考えられる。

文献

- 1) 倉田学児, 柳千絵, 松岡譲: 光化学オキシダント汚染への東アジアからの越境輸送とローカル排出源の影響の解析, 環境システム計測制御学会, 13 (2・3), 241-244, (2008)
- 2) 大原利真: 広域大気汚染研究をめぐる最近の状況と今後の展望, 日中環境産業, 48 (9), 29-35 (2012)
- 3) 大原利真, 日本における光化学オキシダント等の挙動解明に関する研究, 国立環境研究所研究報告, 195, (2007)
- 4) 東京都光化学オキシダント対策検討会: 光化学オキシダント対策検討会報告, (2005)
- 5) 木下輝昭, 石井康一郎, 上野広行, 芳住登紀子: 東京都における環境大気中の炭化水素成分について, 東京都環境科学研究所年報, 59-64, (2004)
- 6) 旗本尚樹, 村山等, 丸山隆雄, 高橋雅昭: オキシダント生成に影響する炭化水素類の測定, 新潟県保健環境科学研究所年報, 23, 82-85, (2008)
- 7) William P. L. Carter: THE SAPRC-99 CHEMICAL MECHANISM AND UPDATED VOC REACTIVITY SCALES Revised, 2003, FINAL APPROVAL on September 2, 2010 and regulation became effective on October 2, 2010.
- 8) 本田雄一: 炭化水素類の濃度と光化学オキシダント濃度上昇との関係について (I), 香川県環境保健研究センター所報, 11, 45-51, (2012)
- 9) 環境省 環境保健部環境リスク評価室: 化学物質の環境リスク評価 第1巻(トルエン), 300, (2002, 3)
- 10) 環境省 環境保健部環境リスク評価室: 化学物質の環境リスク評価 第1巻(エチルベンゼン), 93, (2002, 3)
- 11) 環境省 環境保健部環境リスク評価室: 化学物質の環境リスク評価 第1巻(キシレン), 129, (2002, 3)
- 12) 飯田信行, 大原利真: 関東地域における光化学オキシダント等の挙動解明に関する研究 - ヒートアイランドが発生したときの影響 -, 神奈川県環境科学センター研究報告, 30, 60-65, (2007)

Abstract

The concentration of hydrocarbons in the environmental atmosphere at 4 spots within the prefecture was investigated following last year.

The main hydrocarbons investigated at the atmospheric were Xylenes, Ethyl benzene, Toluene, and Beta-pinene. Xylene and Ethyl benzene exhibited similar behavior and, including Beta-pinene that is considered to be of plant origin, there seems to be a tendency that the concentration increases during warmer seasons. Toluene did not exhibit any fixed tendencies, and its concentration became high even during colder seasons.

Seeing the results of investigations and comparing them to that of other prefectures', the total amount of hydrocarbons and the potential of photochemical oxidants forming in the environmental atmosphere were high. Furthermore, if we take the warm climate and high amount of solar radiation of our prefecture into consideration, it seems that we meet the conditions for concentrations of photochemical oxidants to increase quite easily. However, factors contributed to the increasing concentration of photochemical oxidants would be determined not only by the concentration of hydrocarbons and the potential of photochemical oxidants forming in the environmental atmosphere, but also by weather and terrain factors.

Nonetheless there is a possibility of high concentrations of photochemical oxidants generating in the future depending on climatic changes and the progress of urbanization. In order to prevent this beforehand, it is important to continue efforts to reduce the emission of hydrocarbons and so on.