

# 東京湾上における大気汚染調査—第二報—

## — 炭化水素成分について —

早 福 正 孝 宇 田 川 満 伊 藤 政 志  
石 黒 辰 吉

### 1 はじめに

大気中の光化学オキシダントの生成には反応物質として窒素酸化物と炭化水素が重要な役割を果たしている。その炭化水素の中の非メタン炭化水素については、現在光化学オキシダント生成防止のための必要条件として環境大気中の濃度レベルの指針値が示されている。それは光化学オキシダントの環境基準である日最高1時間値0.06 ppmを超えないために午前6時から9時までの3時間平均値として0.20 ppmから0.31 ppmまでの範囲が示されている。この非メタン炭化水素はメタンを除く数多くの炭化水素類から構成されている。それらの炭化水素成分は光化学的に活性なオレフィン系炭化水素、不活性なパラフィン系炭化水素、その中間の芳香族炭化水素と大きく分類できる。これらの成分については、各地の試験研究機関、自治体等がその地域の特性を明らかにするために数多くの調査を行なっている。<sup>1) ~ 2)</sup>

一方、東京湾は大気汚染物質の「たまり場」として無視できないことがいろいろな調査から明らかになっている。<sup>3) 9)</sup> しかしながら今までの東京湾に関する調査は概して短期間であり事例的研究に留まり、一般的な結論を導くには至っていない。炭化水素に関しても同様である。

そこで筆者らは光化学スモッグの汚染機構解明のため昭和56年度から窒素酸化物、炭化水素、オゾン、ホルムアルデヒド等の海上での調査を始め、現在も継続して行なっている。

本報告は56年度の測定データのうち、東京湾における炭化水素成分の挙動について解析を加えたものである。

### 2 調査方法

調査方法の詳細は本年報別稿「東京湾上における大

気汚染調査(第1報)」に載せてあるので、ここではその概略のみ示す。

#### (1) 調査地点 (図4参照)

東京灯標(海上保安庁:北緯35°33'46", 東経139°49'53")

比較調査地点として東京都公害研究所(東京都千代田区有楽町2-7-1)

東京灯標(以下灯標とする)は羽田空港沖東約5 kmに位置する無人灯台で、灯台機能は自家発電で稼働している。東京都公害研究所(以下公害研とする)は都心に位置し、建物の東側約15 mの所に首都高速道路、西側約100 mの所には国鉄有楽町駅がある。近隣には大きな工場はなく、典型的な都心のオフィス街および商業地域である。

#### (2) 調査期間

調査は昭和56年6月から開始し、現在継続中である。本報告はこのうち昭和56年度分の炭化水素成分についてまとめたものである。

#### (3) 大気採取方法

低沸点炭化水素分析用にはテフロンバルブ付真空びん、中高沸点炭化水素分析用にはテナックスGC(60~80 mesh)0.5 gをガラス管に充てんした捕集管を用いて大気を採取した。両方とも抵抗管をとりつけて50~60分間吸引採気した。採気は原則として自動測定器の点検のために灯標へ行った時に行ない、同じ日に比較調査地点の公害研でも採気した。採気時間帯は通常、灯標は10~15時、公害研は9~17時である。テナックスGCを用いた採気方法や捕集管の保存方法には問題点があるが、<sup>10)</sup> これについての議論は省略する。

#### (4) 大気分析方法

真空びんからC<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>の鎖状化合物、テナックスGC捕集管からC<sub>6</sub>~C<sub>9</sub>の芳香族化合物を分析した。分析

条件は次の通りである。

分析器：FID付ガスクロマトグラフ。

カラム：低沸点用……1%アピエゾングリースL付  
 活性アルミナ(60~80 mesh)ステンレス製カラム  
 φ3mm×3m。中高沸点用……25%アピエゾ  
 ングリースL付クロモソルプWAW(80~100mesh)  
 ステンレス製カラムφ3mm×6m。

ガス流速：N<sub>2</sub>=20ml/min(中高沸点用50ml/min)  
 H<sub>2</sub>=25ml/min(中高沸点用40ml/min), Air  
 =0.9ℓ/min。

昇温：100~250℃, 8℃/min。

濃縮：低沸点用…液体酸素を用いてガスクロマトグ  
 ラフ用濃縮管に試料を濃縮。脱水剤はMg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>  
 を使用。低沸点用カラムは試料中の酸素の影響を

受けるため酸素バージ回路を設けて分析した。中  
 高沸点用…テナックスGC捕集管を約280℃に加  
 熱しながらResearch Grade N<sub>2</sub>(99.9999%)で  
 試料ガスを追い出し、濃縮管へ液体酸素で濃縮し  
 た。N<sub>2</sub>によるガス追い出し速度は約0.5ℓ/min  
 である。

同定と定量：同定は既知物質による保持時間または  
 GC-MSにより決定した。定量は「メタン+ブ  
 ロパン+N<sub>2</sub>」の標準ガスを用い、相対感度法で  
 求めた。

積分器：ガスクロマトグラムの積分は横河-ヒュー  
 レットパックカード製インテグレータ3380型を使用  
 した。

表1 東京灯標における炭化水素成分(56年度)

成 分	平均値 (ppb)	変動係 数(%)	割 合 (%)	最高値 (ppb)
エタン	3.4	72.0	6.0	14.7
プロパン	4.0	86.8	7.1	18.7
iso-ブタン	1.4	112.6	2.3	9.3
n-ブタン	2.8	90.4	5.0	14.2
iso-ペンタン	2.0	95.9	3.4	10.8
n-ペンタン	1.5	107.5	2.5	14.0
2-メチルペンタン※	2.9	192.1	5.1	1497.8
n-ヘキサン	1.3	92.5	2.3	7.0
n-ヘプタン	1.2	166.4	2.1	14.3
エチレン	11.0	196.0	19.5	213.9
プロピレン	0.9	138.2	1.6	6.0
アセチレン	0.4	330.2	0.7	10.5
trans-2-ブテン	0.1	422.2	0.2	3.6
cis-2-ブテン	0.9	669.8	1.6	55.0
ベンゼン	2.1	130.0	3.7	28.3
トルエン	14.5	108.1	26.2	90.1
エチルベンゼン	1.4	131.9	2.3	11.5
m,p-キシレン	2.6	115.3	4.6	19.3
o-キシレン	0.9	120.5	1.6	6.3
n-プロピルベンゼン	0.02	300.0	0.04	1.0
m,p-エチルトルエン	0.4	189.2	0.7	6.9
o-エチルトルエン	0.4	174.4	0.7	5.2
1,2,4-トリメチルベンゼン	0.5	158.8	0.9	6.8
総 濃 度	56.5			

※ 3-メチルペンタン+シクロヘキサンを含む。

表2 公害研における炭化水素成分(56年度)

成 分	平均値 (ppb)	変動係 数(%)	割 合 (%)	最高値 (ppb)
エタン	7.5	54.8	6.1	44.3
プロパン	10.1	17.7	8.2	29.9
iso-ブタン	4.2	54.1	3.3	15.2
n-ブタン	8.1	51.8	6.6	26.1
iso-ペンタン	7.8	78.2	6.4	38.1
n-ペンタン	4.8	60.0	3.8	19.9
2-メチルペンタン※	6.8	89.6	5.6	44.9
n-ヘキサン	4.7	76.1	3.8	23.3
n-ヘプタン	1.4	116.0	1.1	16.1
エチレン	28.5	85.5	23.2	164.6
プロピレン	3.3	61.4	2.7	14.2
アセチレン	3.6	118.5	2.9	20.8
trans-2-ブテン	0.3	167.7	0.2	2.4
cis-2-ブテン	0.4	560.0	0.7	31.2
ベンゼン	4.6	60.6	3.8	17.6
トルエン	15.4	86.7	12.5	80.9
エチルベンゼン	1.8	69.9	1.5	6.7
m,p-キシレン	4.5	62.6	3.7	17.7
o-キシレン	1.7	68.2	1.5	6.9
n-プロピルベンゼン	0.1	137.5	0.1	0.7
m,p-エチルトルエン	0.7	9.9	0.6	4.4
o-エチルトルエン	0.8	85.2	0.7	5.8
1,2,4-トリメチルベンゼン	1.2	82.9	1.0	5.3
総 濃 度	122.5			

※ 3-メチルペンタン+シクロヘキサンを含む。

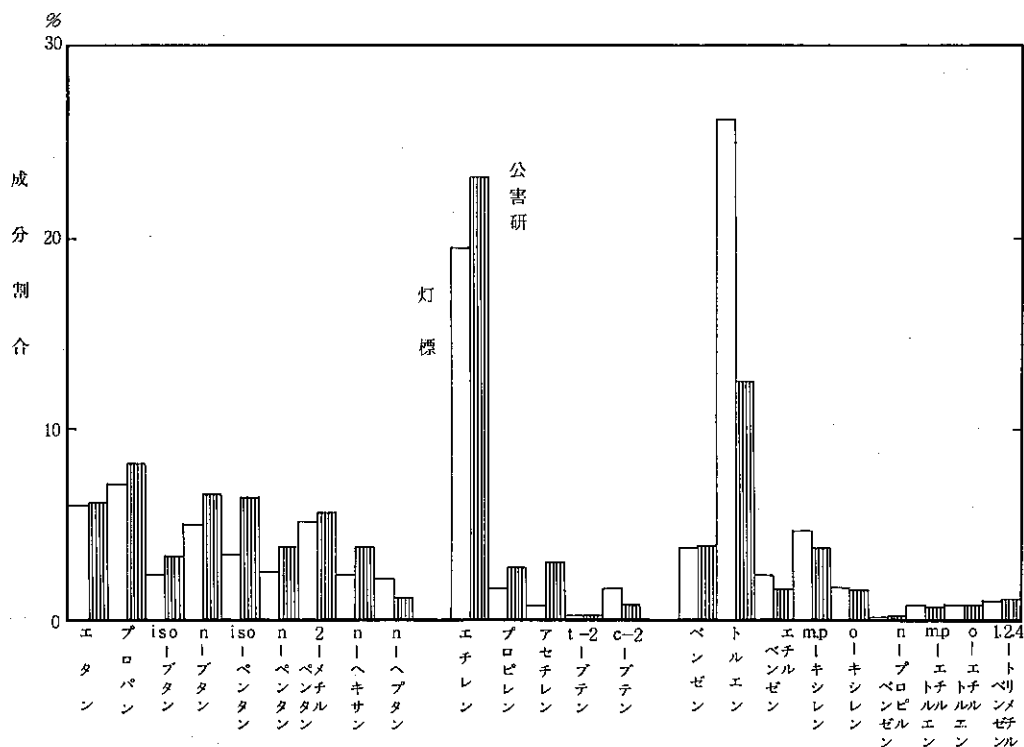


図1 成分比の比較

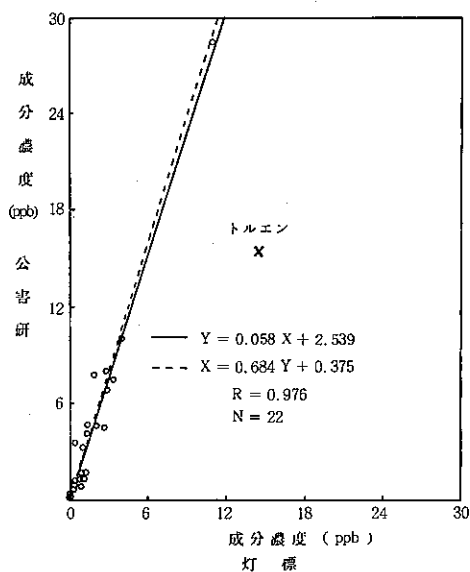


図2 灯標と公害研との炭化水素成分の関係  
(回帰直線はトルエンを除外してある)

### 3 結果と考察

#### (1) 海上の炭化水素成分パターン

灯標および公害研における炭化水素成分の分析結果

をそれぞれ表1, 2に示す。表1のデータのうち2-メチルペンタン(3-メチルペンタン+シクロヘキサンを含む)の平均値は191サンプル中16サンプル(1981年7月7日, 8日の2日間)だけで、年間総濃度の約93%を占める異常と思われる現象を示したため、この16サンプルを除外して平均値を求めた。変動係数も同様である。最高値の1497.8ppbもこの期間に出現したものである。この異常現象の原因は未だ不明である。23成分を飽和炭化水素, 不飽和炭化水素および芳香族炭化水素と3分類して両地点を比較すると、灯標はそれぞれ35.7%, 23.6%, 40.7%, 公害研はそれぞれ44.9%, 29.7%, 25.4%となる。灯標は芳香族炭化水素, 公害研は飽和炭化水素が全体の4割以上占めており両地点は異なる成分構成比を示しているかのように見える。これをさらに細かくみるために、両地点の成分比を図1に、各成分平均濃度の相関を図2に示す。両地点での成分比の差が1%以内に入っている成分はエタン, iso-ブタン, n-ヘプタン, trans-2-ブテン, cis-2-ブテン, それにトルエン以外の芳香族炭化水素, 合わせて14成分である。図1から両地点ともエチレンとトルエンの占める割合が大きい

ことがよくわかる。図2の各成分平均濃度の両地点間の相関係数は0.976(図中の×印のトルエンは除いてある)という非常に高い値を示している。トルエンを含めた相関係数は0.854で、これもかなり高い値を示しているが、図1および図2からみて灯標のトルエンは公害研とは異質の発生源の影響を受けていると思われる。このトルエンのため飽和、不飽和、芳香族炭化水素は異なる成分構成比を示しているが、トルエンを除いた成分比を求めると、飽和、不飽和、芳香族炭化水素の灯標のそれぞれの成分比は、48.6%、31.4%、19.7%、公害研は51.8%、33.9%、14.4%となり、両地点とも類似した成分比になっている。トルエンを除いた場合の個々の成分比の差の大きいものとしては、iso-ペンタン(トルエンを除いた灯標の成分比4.7%、公害研7.3%)、アセチレン(同様に灯標0.9%、公害研3.4%)である。公害研の方がアセチレン濃度が高い、これは公害研が自動車排ガスの影響を受けていることを示している。全体的にみて、灯標は公害研の組成パターンに類似しているといえる。その灯標の濃度は図2から都心の濃度の $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{3}$ 程度とみなせる。

長期にわたる平均濃度からみると、上述のようなことが言えても、個々の日を見ると各々のデータにバラツキがあるため、必ずしも海上が都心型パターンで $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{3}$ 程度の濃度であるとは言えない。データのバラツキの程度は表1、2の変動係数で示してある。公害研

示している。それに対して灯標は平均濃度は低いが、大きな排出汚染源の影響を受けやすいことを示している。それは表1、2の最高値を比較すると灯標の方が高濃度を示している成分は23成分中11成分に及んでいることでもわかる。

(2) 灯標における炭化水素高濃度現象

灯標は陸地から隔絶している海上にあるため、自家発電によりその灯台機能を稼働させている。そのため、灯標における炭化水素成分の高濃度現象を検討するにあたって、この自家発電用エンジン排ガスの影響を前もって検討しておく必要がある。発電用エンジンからの排ガスの炭化水素成分の分析結果を表3に示す。主成分はメタン、エチレン、ベンゼンそれにNo.7の未知成分である。No.7のピークは低沸点用カラムではアセチレンピークの近くに現われるが、VZ-10カラムでさらに分析同定した結果ではアセチレンでないことを確認した。

筆者らが分析した23成分のガスクロマトグラムとエンジン排ガス成分のガスクロマトグラムの比較あるいは組成比を比較すれば、大気サンプリングに際してエンジン排ガスが取り込まれているかどうかはわかる。風速が弱く汚染質のたまりやすい日の組成比を比較し、さらに未知成分を考慮したガスクロマトグラムを比較した結果では、大気サンプリングに際しての発電用エンジンの影響は見当らなかった。

灯標で高濃度の炭化水素成分が検出された日の時間別濃度変化の一例を図3に示す。その時間帯の中で高濃度汚染が生じた真夜中の風向風速を図4に示す。灯標の位置は図4からわかるように東京湾西側で京浜コンビナート、羽田飛行場、東京の埋立地に近い。灯標の周囲には貨物積み下し待ちの貨物船が10~20隻常時停泊している。これらの停泊している船が煙を排出することは少ない。

大気の汚染レベルが強まるに従って、炭化水素の各成分が同じ傾向をもって濃度上昇を示す場合と、ある特有な炭化水素成分のみが濃度上昇を示す場合の2つの汚染パターンがある。前者の例は図3の7月21日16時である。7月22日5時の場合は16時とは少し異なるが、ほぼ同じ分類の中に入る。後者の例は23時のiso-ペンタン、n-ペンタン、1時のエチレン、n-ヘプタン、3時のcis-2-ブテンがそうである。ここでは示されていないがトルエン、ベンゼンが後者の動き

表3 自家発電用エンジン排ガス炭化水素成分

ピーク	炭化水素成分名	ガスクロマトグラム形状	濃度(ppb)
1	メタン	—	—
2	エタン	S	19
3	エチレン	L	2110
4	?	SS	—
5	?	M	—
6	?	M	—
7	?	L	—
8	?	S	—
9	?	S	—
10	?	S	—
11	?	S	—
12	?	SS	—
13	ベンゼン	L	106
14	トルエン	S	13

SS:極小, S:小, M:中位, L:大ピーク

の方が灯標に比べて変動係数は全て小さい。これは公害研が自動車排ガスの影響を絶えず受けていることを

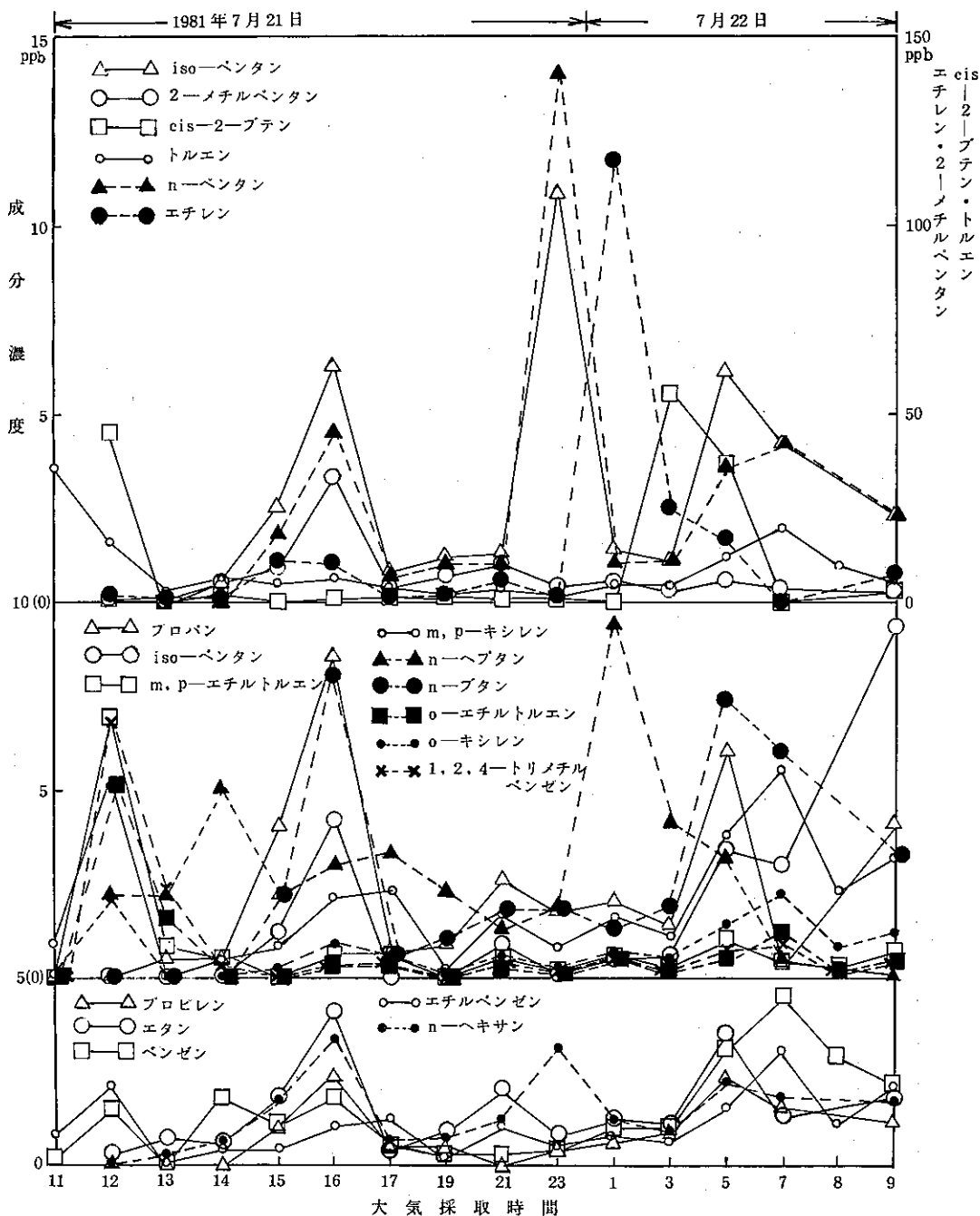


図3 炭化水素成分の時間別濃度変化(灯標)の一例

但し、アセチレンは16時2.3ppb, 7時2.2ppb, 他は0ppb, trans-2-ブテンは全て0ppb  
n-プロピルベンゼンは5, 7時0.1ppb, 他は0ppb 2-メチルペンタンは3-メチルペンタン+シクロヘキサンを含む。11時, 12時, ……., 3時等はそれぞれ10~11時, 11~12時, ……., 2~3時等の採気時間を表わす。

を示すことがある。前者は冬季に多く、後者は概して夏季に多く出現している。これは季節風が卓越する冬季は発生源の排出ガスの量、質の変化がそのまま灯標（海上）へ流れ出るのに対して、夏季は海陸風の発達程度および時間が湾岸各地で違い、異なる発生源の排出ガス成分が取り込まれながら灯標に運ばれて来ると思われる。

7月21日16時頃の川崎、横浜方面は弱い陸風が吹いており、場所によっては無風状態になっていた。風向からみて16時の濃度上昇は川崎方面からの汚染質が運ばれてきたものと思われる。夜中になると灯標は3%程度の弱い風になり、湾岸各地も弱い陸風で時間がたつにつれて無風またはそれに近い地域が多くなってきている。(図4)。千葉、神奈川県からの陸風が海上に流れ込む汚染気塊は海上の南風(図4、22~24時)に乗って東京方面に向っている。ところが22日1時に

(図4、1~3時)。この後4時には灯標も全くの無風状態となる。この期間の上空の温度をみると(図5)、64m位までは等温に近い状態が続いている。さらに上空の169~205mの間は逆転となっている。特に夜間の20~22時頃は強い逆転層が形成されている。灯標における深夜の観望天気では風が非常に弱く、視程良好の晴れた月夜であった。川崎方面のコンビナートの煙突の煙は夜通しはき出され、煙突上空は風がないため巨大な雲のような煙が横たわっていた。

逆転層が上空に形成されたため、東京湾全体がふたをかぶせられたような状態であった。その中で大気中に放出された汚染物質が次第に蓄積されて高濃度現象を生じたと考えられる。深夜の高濃度の iso-ペンタン, n-ペンタン, n-ヘプタン, cis-2-ブテンがどこから運ばれてきたかは断定できないが、灯標の湾岸との距離および風向の関係からみて京葉工業地帯の影響が強いと思われる。

(3) エチレン/エタン比、プロピレン/プロパン比の地域差

地域によって光化学オキシダントの濃度差が生ずる要因として考えられるものに、移流拡散を含めた気象要素と反応の要素がある。ここでいう反応は生成されたO<sub>3</sub>を消滅させる反応である。つまり反応物質が同一条件ならば光化学反応そのものはどの地域でも差はないから、生成されたO<sub>3</sub>がNOなどの物質と反応して消滅しないかぎり、反応物質がもつ生成ポテンシャルまでのO<sub>3</sub>は増加する。従って大きな排出汚染源がなければ

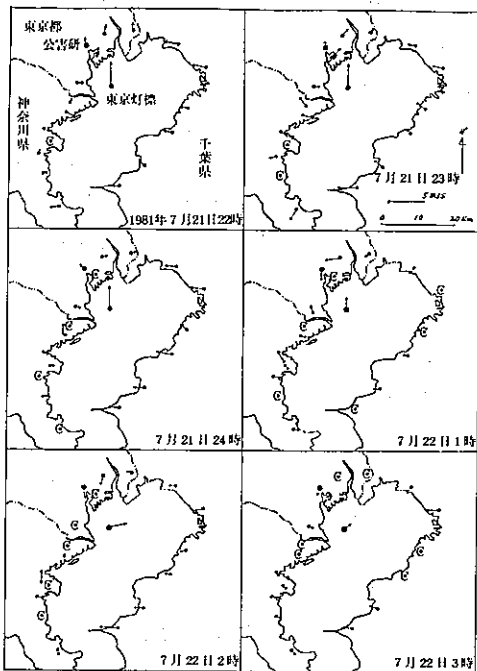


図4 東京灯標と東京湾周辺の風向風速  
但し、風向の矢は風の流れていく方向を示す。Cは  
Ca 1m (静穏) : 0.2m/s以下(千葉県0.5m/s  
未満, 神奈川県0.5m/s未満)

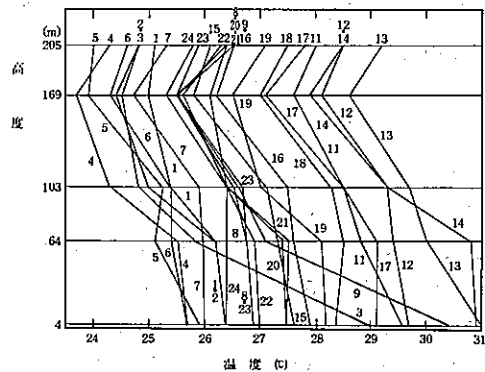


図5 高度別温度変化(東京タワー)

1981年7月21日11時~22時9時

なると東京方面も北成分の陸風となり、灯標で吹いている南風との間に収束域が形成していると思われる

ばその地域O<sub>3</sub>は濃度上昇を示すか、ある濃度レベルを

表4 地域別エチレン/エタン, プロピレン/プロパン比

場所	地域	海		都心市街地			工業地域		郊外	
		東京灯標	53年度公研	54年度公研	56年度公研	53年度大田	54年度大田	53年度立川	54年度多摩	
9~18時, ( )内全データ エチレン エタン 比	夏	2.21(5.00)	2.05	2.80	2.36(2.36)	1.82	1.34	1.02	2.00	
	冬	2.37(2.39)	2.51	4.52	4.89(4.92)	2.68	3.64	2.14	16.36	
	年	2.34(3.24)	2.31	3.67	3.78(3.80)	2.34	2.58	1.56	9.25	
9~18時, ( )内全データ プロピレン プロパン 比	夏	0.21(0.26)	0.17	0.34	0.30(0.30)	0.59	0.17	0.02	0.08	
	冬	0.20(0.20)	0.93	0.30	0.36(0.36)	0.34	0.27	0.00	0.25	
	年	0.21(0.23)	0.32	0.32	0.34(0.33)	0.49	0.23	0.01	0.13	

持続する。ところが反応物質の量質に地域差があるため反応物質の光化学反応に地域差が生ずることが考えられる。そこで反応物質である炭化水素の反応にも地域差が出るものか否かを、検証してみた。この結果から海上(灯標)が陸上のどの地域に相当する光化学反応性をもっているかを推定してみた。炭化水素として光化学反応性の高いエチレン, プロピレンを用い, 汚染物質の移流による濃度変化の影響をさけるため, エチレン, プロピレンをそれぞれ反応性の低いエタン, プロパンで割って比を求める。エチレン/エタン比 ( $C_2/C_2$  比), プロピレン/プロパン比 ( $C_3/C_3$  比)の小さいほどエチレン, プロピレンの消失が大きいと考えられる。この比を求める前提条件としてエチレンとエタンは同一発生源から流れてくるという仮定が入る。プロピレン, プロパンについても同様である。

53, 54年度に行なった調査も含めて比率を計算した。夏と冬に分け, さらに日照時間帯の9~18時のデータと夜間を含めた全データを用いたものに分けて計算し, その結果を表4に示す。

表から  $C_2/C_2$  比は灯標と53年度の公害研では, 冬にあまり差がなく, 他地域は夏, 冬に差がある。

$C_3/C_3$  比は灯標と54, 56年度の公害研, 立川では夏, 冬に差があまりなく, 他地域は夏, 冬に差が生じている。夏, 冬に差がある場合光化学反応性の強い夏の方が低い値を示すが, 53年度の  $C_3/C_3$  比のみ逆転している。この原因は不明であるが, 一つの推定としてプロピレン, プロパンの発生源が異なることが考えられる。

夏の各地域の2年ないし3年の平均比率を比較すると郊外が低い値を示している。灯標(海上)は1年の測定結果だけで比較しにくい, 排出汚染源の少ない

郊外と都市-工業地域の中間程度の光化学反応性をもつと推定される。

#### 4 まとめ

56年度の炭化水素成分調査から次のことがわかった。

- ① 灯標の炭化水素成分を公害研と比較すると, 各成分の平均濃度は公害研の $1/2 \sim 1/3$ 程度で, 組成パターンは公害研と類似しているが, トルエンが大きく異なっている。灯標のトルエンは公害研と異質の発生源の影響を強く受けていると思われる。
- ② 灯標の各成分の平均濃度の変動係数は公害研に比べるとかなり大きい。これはコンビナートからの高濃度の排ガスの影響を強く受けていると考えられる。
- ③ 気象因子を考慮して炭化水素成分の高濃度現象を検討した結果, 東京湾に逆転層が形成されると湾岸から流れ込む汚染質の蓄積量は大きく, さらにこれが海風によって東京にかなり流れ込むことが推定できる。
- ④ 光化学反応による反応物質の消失に地域差があるかどうかをエチレン/エタン比, プロピレン/プロパン比から推定した。それによると海上(灯標)は郊外と都市-工業地域の中間程度と推定される。

#### 5 おわりに

本調査にあたって東京灯標の施設を使用させて戴いた海上保安庁横浜第三管区ならびに東京航路標識事務所, および本解析にあたって間連データを提供して戴いた千葉県, 神奈川県, 横浜市, 川崎市, 東京都港湾局の職員の方々に深謝致します。

#### 参考文献

- 1) 東京都公害研究所: 東京スモッグに関する調査研究, 第3報, 1974年。

- 2) 宇田川満ら：光化学大気汚染に関する野外調査結果について，東京都公害研究所年報，p. 55 (1981).
- 3) 泉川碩雄ら：大気中の炭化水素組成について，同上，p. 69 (1981).
- 4) 神奈川県臨界地区大気汚染協議会報告書，51～54年度.
- 5) 鶴田治雄ら：相模湾岸域における大気汚染物質の輸送および変質過程（第3次海上調査），横浜市公害研究所報，p. 99, Vol. 6 (1981).
- 6) 加藤龍夫ら：石油化学コンビナートの大気汚染質の分析調査，横浜国立大学環境科学研究センター紀要，p. 1, Vol. 5, №1 (1979).
- 7) 中西基晴：大気中の炭化水素成分調査 — 市原市における炭化水素成分について — ，p. 41, Vol. 13, №2 (1981).
- 8) 第21回大気汚染学会講演要旨集（光化学汚染討論会）1980年.
- 9) 須山芳明ら：東京湾地域から排出される大気汚染物質に関する立体調査（Ⅱ）炭化水素の濃度分布について，第22回大気汚染学会講演要旨集，p. 222. (1981).
- 10) 早福正孝ら：炭化水素捕集管（Tenax GC）の問題点，第23回大気汚染学会講演要旨集 p. 425 (1982).