

論文

冬季高濃度大気汚染時の上空の炭化水素成分

早 福 正 孝 宇 田 川 満 伊 藤 政 志

要 旨

東京は初冬に強度の大気汚染が出現することが多い。筆者らは、都内の工場の多い地域と少ない地域とに分けて、この時期に気象と大気汚染の調査を実施した。調査はカイツーンを用いて行い、高度約200mまでの炭化水素成分を採取し、分析した。

初冬の高濃度大気汚染時の炭化水素汚染はかなりの強度に達することがあり、本調査で得られたトルエンの最高濃度は4,277ppb (v/v: 高度105m) であった。これは都心の地上濃度の50倍にも達していた。

高度約200mまでの大気中で、常に対のようになって変動する成分がある。それは、n-ブタンとi-ブタン、n-ブタンとi-ペンタン、p-/m-/o-をひと組としたキシレン、及びエチルベンゼンとp-キシレンである。これらの組み合わせ成分の比率を求めた。これら組み合わせとなっている成分は、同一発生源と推定できる。しかしベンゼンやトルエンは独立した濃度変動を示すことが多かった。

高度約200mの炭化水素は地上の約8割の汚染レベルである。温室効果ガスとして注目されているメタンのこの空間領域における変動係数は4.31%で、大気中ではかなりよく希釈混合されていることがわかった。

1 はじめに

東京では晩秋から初冬にかけて強度の大気汚染に見舞われることが多い。この時期は本格的な冬の季節風が吹き出す前で、風速が弱く気温もやや高めの状態が多い。この時期をねらった気象や汚染物質の各種調査はいろいろな研究機関等でかなり実施されてきている。当所においても、カイツーン (小型係留気球) を用いて気象と汚染物質の高度別調査を実施してきた。

光化学スモッグの原因物質である炭化水素成分の上空における汚染状況の報告は、地上のそれに比べるとかなり少ないが、関東地域では飛行機、ヘリコプター¹⁾⁻⁵⁾、及び飛行船等の調査結果が報告されている。これらは主として、夏季の光化学スモッグを中心とした調査である。しかしながら、汚染源から環境への排出原単位をみる場合は、大気中における反応による成分の減衰の少ない冬季の方がよいが、冬季の炭化水素成分の上空の調査はあまり行われていない。そこで、筆者らは工場の多い地域と少ない地域の2カ所を選び、初冬時の上空の汚染分布調査を行った。ここでは、炭化水素成分を中心に解析を行っ

ているが、窒素酸化物については別途報告する予定である。

2 調査方法

(1) 調査場所及び調査期間

調査は、1989年と1990年の12月に行った。1989年は東京大学地震研究所屋上 (文京区: 高さ23m) で12月4日から15日まで、1990年は葛飾区役所屋上 (高さ14m) で12月4日から14日まで調査を実施した。

調査地点の周囲の環境は、地震研の近隣には大きな工場は無く、住宅及び商業地区とみなされる。一方、葛飾区役所は近隣及び遠方に工場がかなりあり、住宅及び工業地区とみなされる。

(2) 調査期間中の気象概況

両年とも調査期間中はおだやかな天候が続き、風は弱くスモッグが形成されることが多く、大気汚染常時測定局の測定結果では各汚染物質とも高濃度を示す日が多かった。

(3) 大気採取方法

約17㎡のカイツーンに係留ロープに直径6×7mm、長さ50mのテフロンパイプを取り付け、高度約50mごとに大気を採取し、その後パイプを順次接続して約200mの高度まで採取した。パイプの最上部には、テフロンフィルター付ホルダーを取り付け、粉じん等によるテフロン管内壁面の汚れを防いだ。大気採取は、IWAKI-AP450 D-S型エアープンプを用いて吸引し、この吸引大気をガラス製分岐管で分岐し、各種汚染物質を採取、測定した。

炭化水素成分は、両テフロンコック付ガラス製真空瓶を用いて、上記ポンプで加圧採取した。

(4) 気象及び汚染物質測定方法

気象要素は、カイツーンにとりつけた気象ゾンデ (A. I.R. 製 TS-3B1型) で風向、風速、温度、湿度、気圧を高度別に測定した。

汚染物質は、上記の分岐管を介して窒素酸化物 (KIMOTO AP-265P) とオゾン (DASIBI 1003-AH) を高度別に測定した。

汚染物質は、パイプの重量とカイツーンの浮力の関係で最高高度は約200mしかとれないが、気象のみの計測は最高約700mの高度まで可能であった。

(5) 炭化水素成分分析方法

炭化水素成分の分析には、FID付ガスクロマトグラフ (SIMADZU GC-9A) を用いた。試料のガスクロマトグラフへの注入は、メタン成分 (1990年のみ測定) がガスタイトシリンジによる直接注入方式、その他の成分は液体酸素による冷却加熱脱気注入方式で行った。定量は、メタン成分についてはメタンの標準ガス、その他の成分についてはプロパンの標準ガス (高千穂商事製) を用いて相対感度法で行った。

ガスクロマトグラフの分析条件は、次のとおりである。

低沸点炭化水素成分

充填剤：活性アルミナ (60/80メッシュ)

温度：80℃、3分間保持後7℃/分の昇温速度で180℃まで昇温。

メタンのみ50℃恒温分析。

中高沸点炭化水素成分

充填剤：1989年用；シクロムF5I (6%) + ベントン34 (4%) 付シマライトDMCS (80/100メッシュ)

1990年用；SP-1200 (5%) + ベントン34

(1.75%) 付ユニポートHP (80/100メッシュ)

温度：60℃、3分間保持後5℃/分の昇温速度で120℃まで昇温

カラムとガスは低中高沸点成分共に同じ条件である。

カラム：ガラス製カラム 3mm×2m

ガス：N₂=45ml/分、H₂=35ml/分

Air=400ml/分

3 調査結果

(1) 最高濃度

両調査期間中は概して風速の弱い日が多く、スモッグが形成されることが多かった。両調査期間を通して最も汚染の強かった90年12月11日の例を図1に示す。このときの天候は曇りで薄日が射していた。風速は非常に弱く、区役所屋上からの視界は極端に悪く、町全体がスモッグに覆われている感じてであった。11時から12時にかけて、50~100mで1.6℃の温度逆転となっていた。

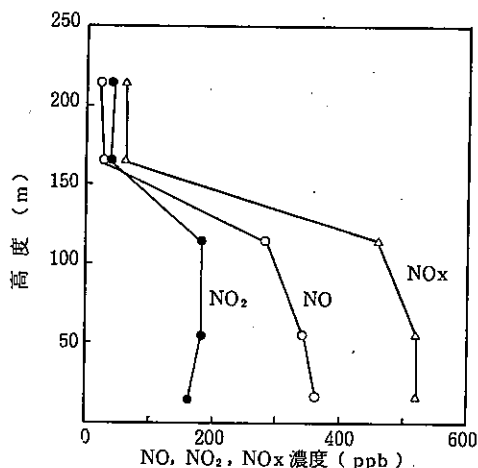


図1 両調査期間中の窒素酸化最高濃度の垂直分布 (葛飾：1990年12月11日11時)

窒素酸化物 (NO_x) の最高濃度は、14m (屋上) で520ppb (一酸化窒素 (NO)=360ppb, 二酸化窒素 (NO₂)=160ppb), 55mも520ppb (NO=340ppb, NO₂=180ppb) という年間を通して最も少ない高濃度汚染日となった。しかし、156m以上になると急激に濃度は低下した。

このときの炭化水素成分の高度別変化をみたのが図2

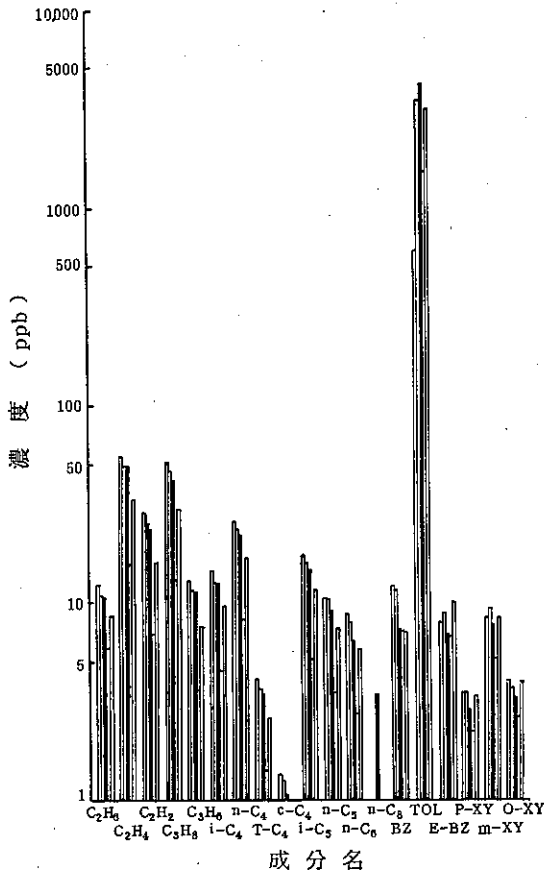


図1 両調査期間中の炭化水素成分最高濃度の垂直分布 (葛飾：1990年12月11日11時)
(各成分、左から高度14, 55, 105, 156, 206m)

である。トルエンは、一般環境においては常に他成分に比べ濃度の高い成分である。この日は、NOxと同じく両調査期間中トルエンの最高濃度が出現している。高度105mで4,277ppbという都心の地表面における最高値(昭和56年度、有楽町)80.9ppbの50倍近い濃度が検出された。他の成分についてもエチレン(56ppb)、アセチレン(29ppb)、プロピレン(13ppb)、i-ブタン(14ppb)、n-ブタン(26ppb)が両調査期間を通して最高濃度になっている。しかしこれらの濃度は、都心の最高濃度とそれほど差はない。この地点のトルエンは、ほかの日でも高濃度が出現している。なお、89年の地震研のトルエンの最高濃度は85.8ppb(12/4, 15:28:高度23m)で上記都心の値に近い結果であった。

(2) 高度別時間別濃度変化

上空の汚染状態の時間的変化をみるために、89年と90年のNOxと炭化水素成分の高度別時間別濃度変化、及びそのときの気象の変化を図3～10示す。89年12月6日の早朝は非常に風が弱く、6時頃の500～700mの上空は無風に近い状態で、100～250mに3.0℃の温度逆転となっていた(図6)。しかし11時過ぎには温度逆転も解消し、下層の風速も強くなりNOx濃度は急激に減少した(図3)。

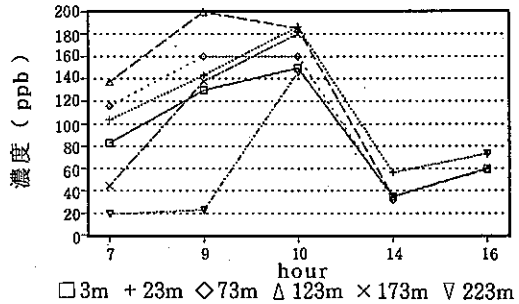


図3 NOxの高度別濃度変化 (文京：1989年12月6日)

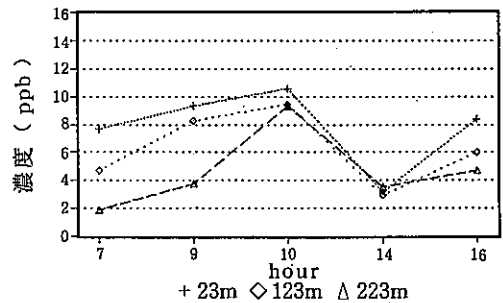


図4 アセチレンの高度別濃度変化 (文京：1989年12月6日)

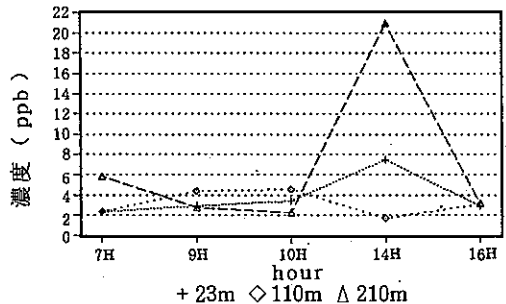


図5 ベンゼンの高度別濃度変化 (文京：1989年12月6日)

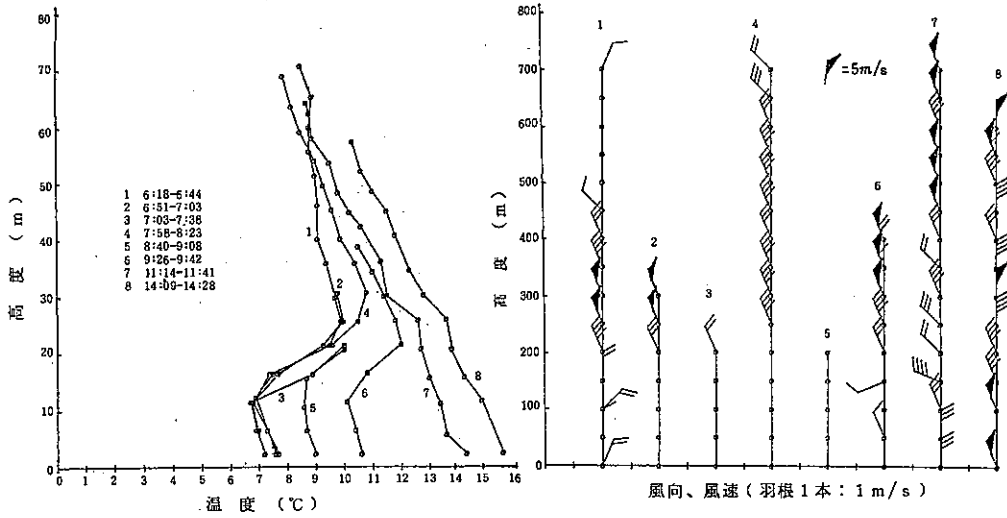
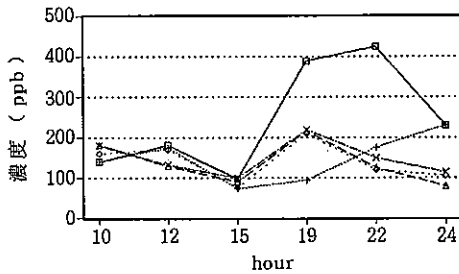
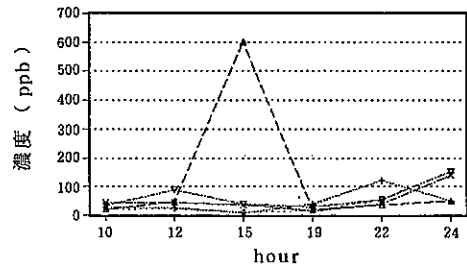


図6 温度、風向、風速の高度別変化 (文京：1989年12月6日)



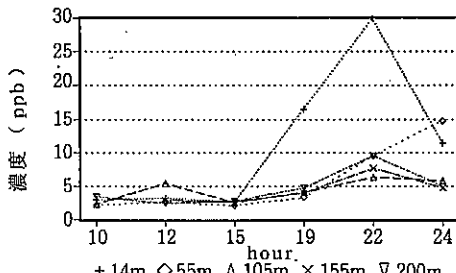
□ 14m + 64m ◇ 114m △ 164m × 214m

図7 NOxの高度別濃度変化 (葛飾：1990年12月6日)



+ 14m ◇ 55m △ 105m × 155m ▽ 200m

図9 トルエンの高度別濃度変化 (葛飾：1990年12月6日)



+ 14m ◇ 55m △ 105m × 155m ▽ 200m

図8 i-ペンタンの高度別濃度変化 (葛飾：1990年12月6日)

炭化水素成分のうち、自動車排ガスの代表的成分であるアセチレンの高度別時間別濃度変動を図4に示す。NOxと同じ時間的変動を示し、このアセチレン型変動を示す成分としてはエタン、エチレン、プロパン、ブ

ロピレン、i-ブタン、n-ブタン、i-ペンタン、n-ペンタン、トルエン等であった。キシレン類はやや異なるパターンであったが、大きく異なるのは図5に示すベンゼンである。14時に急激に減少する他成分とは全く異なり、210mには急激に濃度が上昇している。これは明らかに異質の発生源から移流してきたものである。

90年12月6日は朝から上層では無風に近い状態が続き、20時近くから温度逆転が始まり、23時頃には50~200mに最大2.1°Cの逆転となっている(図10)。24時頃には温度逆転も弱くなり風速も強くなってきた。

NOx濃度は89年の場合の2倍以上の高濃度が発生し、高度55mでは15時から24時へかけて濃度の上昇がみられ、他の高度と異なる現象を示している(図4)。このNOx濃度変動と類似した変動を示す炭化水素成分として図7

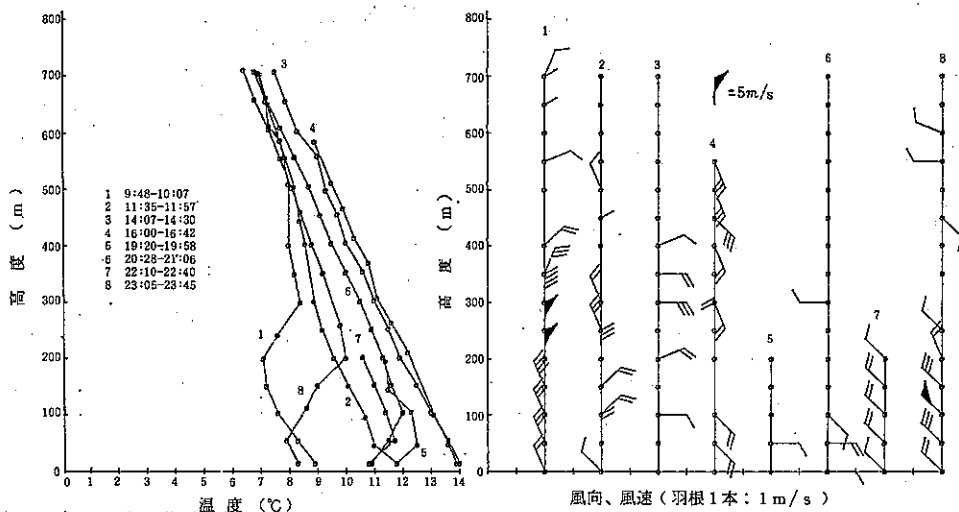


図10 温度、風向、風速の高度別変化 (葛飾：1990年12月6日)

に示すi-ペンタンが上げられる。この成分に類似した成分としてプロパン、i-ブタン、n-ブタン、n-ペンタン、n-ヘキサン、ベンゼン、キシレン類が上げられる。エタン、エチレン、アセチレンはやや異なるが、さらに大きく異なっているのが図8に示すトルエンである。この地域ではトルエンの高濃度を示す日が多いことかみて、かなり大きなトルエンの排出源があるものと思われる。

4 考 察

(1) 成分間の関連性

本調査では屋上高度(文京：23m, 葛飾：14m)を基準に50, 100, 150, 200mの各高度で炭化水素成分を測定した。各高度における各成分は上空にいくほど濃度が低下するというパターンは必ずしも示さず、図4, 5, 8, 9, に示すように成分によって変動パターンが異なる。この変動パターンは、近傍や遠方にある各種発生源から排出された汚染ガスが気象条件によって移流拡散及び混合された結果、高度約200mまでの空間体積中にさまざまな濃度分布を示したものと見える。各高度に濃度差はあっても、成分間の高度別変動パターンの類似性が大きいほど、両成分の発生源形態が類似していると考えられる。その成分間の関連性の強さは、1回の観測結果から得られた高度別の成分別濃度パターンを各成分ごとに相関をとり、その相関係数を比較することによりわかるはずである。さらに観測回数を多くすることにより都市の

垂直空間の日常パターンが得られる。つまり、ある成分どうしの関連性のある回数が多いほど、両成分は常に同一発生源から排出されてきた可能性が強いことを意味する。逆に特異的な発生源から排出された特定成分が移流されてきた結果、ある高度のみ急激な濃度変動が生じた場合は、成分の関連性が低下する。

各成分間の相関をとり、相関係数 (R^2) 0.95以上の関連性の強い成分の全観測回数 ($N=16$: 欠測高度のあるものは除外) に対する割合をみたのが表1である。ここで載せた成分は、1989年と1990年の両観測で、共に採取分析した成分に限定した。この表から、約4~6割の確率で常に環境で対のように変動する可能性の高い成分の組合せは、次のようなものが上げられる。

- エチレン/アセチレン (1.39)
- プロピレン/アセチレン (0.35)
- n-ブタン/エチレン (0.59)
- エチレン/i-ブタン (2.87)
- n-ブタン/i-ブタン (1.70)
- i-ブタン/i-ペンタン (0.77)
- n-ブタン/i-ペンタン (1.30)
- t-2-ブテン/i-ペンタン (0.23)
- n-ペンタン/i-ペンタン (0.62)
- エチルベンゼン/p-キシレン (1.99)
- m-キシレン/p-キシレン (2.19)
- o-キシレン/p-キシレン (1.15)

表1 上空200mまでの炭化水素成分間の関連性

成分名	記号	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	i-C ₄	n-C ₄	t-2-Bu	C-2-Bu	i-C ₅	n-C ₅	n-C ₆	Bz	Tol	E-Bz	p-XY	m-XY	o-XY	
エタン	C ₂ H ₆																			
エチレン	C ₂ H ₄	13																		
アセチレン	C ₂ H ₂	25	38																	
プロパン	C ₃ H ₈	31	31	19																
プロピレン	C ₃ H ₆	6	19	38	25															
i-ブタン	i-C ₄	13	38	31	31	31														
n-ブタン	n-C ₄	19	38	31	25	25	63													
t-2-ブタン	t-2-Bu	19	19	19	31	25	31	31												
C-2-ブタン	C-2-Bu	6	13	13	19	19	19	19	25											
i-ペンタン	i-C ₅	31	31	25	31	31	44	56	38	25										
n-ペンタン	n-C ₅	31	25	25	31	19	31	31	25	19	44									
n-ヘキサン	n-C ₆	6	25	31	25	31	25	19	25	25	31	25								
ベンゼン	Bz	0	0	6	0	0	6	0	13	0	6	6	6							
トルエン	Tol	0	0	6	6	6	13	6	19	19	19	19	19	13						
エチルベンゼン	E-Bz	6	6	13	19	6	19	13	25	19	19	19	19	13	6					
p-キシレン	p-XY	6	13	13	13	0	19	13	25	19	19	19	19	19	25	50				
m-キシレン	m-XY	6	6	13	13	0	25	13	25	19	19	19	19	19	19	44	56			
o-キシレン	o-XY	13	13	25	19	6	25	19	31	19	25	19	25	13	13	31	44	63		

(注) 1989、1990年とも測定した成分に限定して関連性を見ている。

表中の数字は相関係数 R²=0.95 以上のものの組合せ回数を全体の組合せ数 (N=16) で除した割合。

エチルベンゼン/m-キシレン (0.91)

o-キシレン/m-キシレン (0.52)

括弧内の数字は本調査で得られた2成分間の比率である。p-, m-, o-キシレンの3成分の比率は1.00:2.19:1.20である。これらの組合せの中でもn-ブタン/i-ブタン (63%), n-ブタン/i-ペンタン (56%), エチルベンゼン/p-キシレン (50%), m-キシレン/p-キシレン (56%), o-キシレン/m-キシレン (63%) 等の組合せは関連性が非常に強く、上記の比率から一方の濃度がわかれば他方の成分の濃度が推定が可能である。

これらは一般に自動車排ガス成分とみられるものである。ベンゼンやトルエンも排ガスに含まれる成分であるが、表1からみると他成分との関連性が薄く、異質の変動となる可能性が大きい。結果として、図5、9に示したような濃度上昇となる。ベンゼンは焼却炉類、トルエンは溶剤類からの排出が大きいこと、及び上空で高濃度の現象を示すことから、これらの成分は遠方煙源からの排出の影響を強く受けている可能性が大である。

この調査期間中は視程が悪く、紫外線量の低い冬季であったため大気中の光化学反応性はかなり低いとみてよい。従って、これらの成分の関連性は、光化学反応による成分量の変化のない発生源からの汚染の排出原単位と

しての関連性と、その比率とみなすことができる。

(2) 上空濃度と地上濃度との比

下層の汚染源から排出された汚染物質は拡散し、さらに他の汚染源から移流されてきた汚染物質と混合しながら上昇し上空の大気組成を構成している。この上空大気の汚染レベルを下層レベルと比較した。約200m高度の濃度と屋上高度の濃度との比をとった結果を図11、12に示す。地震研の総平均比は0.83、葛飾区役所の総平均比は0.77で、200mの高度の炭化水素成分は地上に比べ約8割の汚染レベルであることがわかる。

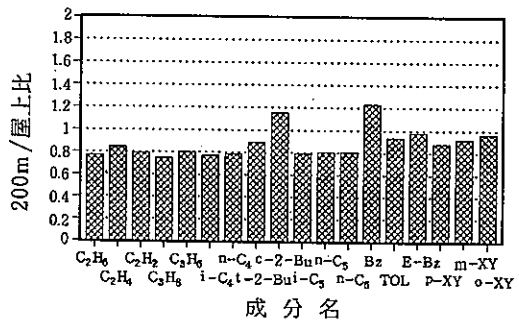


図11 屋上高度に対する高度200mの炭化水素成分の割合 (文京:1989年12月)

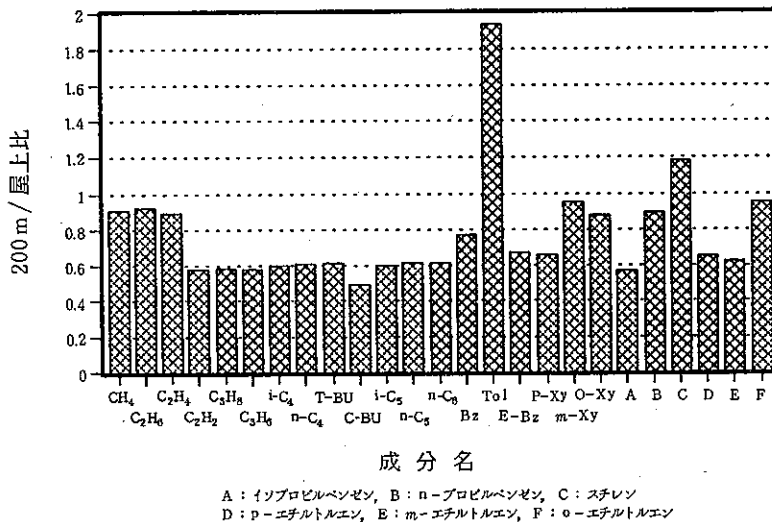


図12 屋上高度に対する高度200mの炭化水素成分の割合 (葛飾: 1990年12月)

地震研の方が葛飾区に比べ比率の変動が少ない。これは地震研の方が汚染原からの直接的影響を受けることが少ない状態で上空へ希釈混合されていくことを示している。

(3) メタンの高度分布

メタンは地球の温暖化に影響を与える温室効果ガスとして注目されている。本調査期間中(1990年のみ分析)の最高濃度は、2.33ppm、最低濃度は1.83ppm、平均1.95ppmで、変動係数4.31% (N=78)である。高度約200mまでの空間の濃度変動は、かなり小さいことがわかる。調査結果の項で述べた90年12月11日の最もスモッグの強かった時刻のメタンの高度別濃度分布を図13に示す。メタンの発生源は種々あるが、大気中ではかなりよく希釈混合されているものと思われる。

5 まとめ

工場の多い地域と少ない地域で、高濃度大気汚染が発生しやすい初冬にカイツーンを用いて大気汚染調査を実施し、その内炭化水素成分について解析を行った。その結果、つぎのようなことが明らかとなった。

① 逆転層の形成されやすい初冬は、NO_xに劣らず、場合によってはそれ以上に炭化水素の汚染がある。特にトルエンの汚染は強く、最高4,277ppbという高濃度であっ

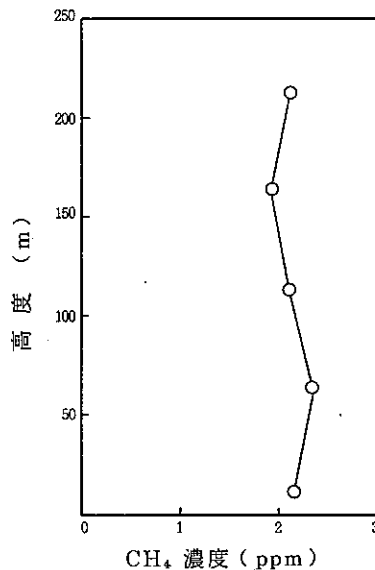


図13 メタン濃度の垂直分布 (葛飾: 1990年12月11日 11時)

た。

② 東京の炭化水素の汚染源は基本的には、自動車排ガスであるが、上空の汚染には他の固定発生源からの移流がかなりあると思われる。

③ 高度約200mまでの大気中で、常に対のように濃度変動する成分がある。その中でも、n-ブタン/i-ブタン (1.70)、n-ブタン/i-ペンタン (1.30)、エチルベンゼン/p-キシレン (1.99)、m-キシレン/p-キシレン (2.19)、そしてo-キシレン/m-キシレン (0.52) は特に関連性が強い成分である。括弧内の数字はそれぞれの成分比である。p-, m-, o-キシレンの3成分間の比率は1.00 : 2.19 : 1.20である。

④ 高度約200mの炭化水素の汚染レベルは、地上の約8割である。

⑤ 温室効果ガスであるメタンは、高度約200mまでの空間内の変動係数が4.31%で、大気中ではかなりよく希釈混合されていることがわかった。

データ処理にあたり、大気部主任研究員の秋山薫氏のデータ処理プログラムを使用させて頂いた事、及び本調査にあたり、東京大学地震研究所及び葛飾区役所の関係職員の方々に多大なお世話になりました事、深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 国立公害研究所：炭化水素—窒素酸化物—硫黄酸化物系光化学反応の研究 — 環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究 (フィールド研究2) 昭和55~57年度特別研究 (第4分冊). 国立公害研究所研究報告, 72, (1985).
- 2) 神奈川県臨海地区大気汚染調査協議会：神奈川県臨海地区大気汚染調査報告書 (昭和51~昭和54年度).
- 3) 須山芳明ら：内陸域上空における炭化水素濃度について, 「環境科学」研究報告B280-R11-2 (内陸域における大気汚染の動態) p.124 (昭和61年3月).
- 4) 早福正孝：炭化水素成分の海上から内陸への流れ込み, 同上, p.128.
- 5) (財) 機械電子検査検定協会：昭和55年度 環境庁委託業務結果報告書—大気中炭化水素分析調査— (昭和56年3月).
- 6) 早福正孝ら：飛行船による環境調査 — 炭化水素成分 — : 東京都環境科学研究所年報1991, p.48.
- 7) 早福正孝ら：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 — 東京都環境科学研究所年報1991, p.54.
- 8) 泉川碩雄ら：大気中の炭化水素組成の経年変化(2) : 東京都環境科学研究所年報1989, p.36.

1) 国立公害研究所：炭化水素—窒素酸化物—硫黄酸化