

市原市における大気中エチレンの分布と変動

Distribution and Variation of Atmospheric Ethylene
in the Ichihara Petrochemical Kombinat

花井 義道*・加藤 龍夫*

Yoshimichi HANAI* and Tatsuo KATOU*

Synopsis

To investigate ethylene pollution from the petrochemical kombinat, an automatic analyzer was placed in Ichihara City and ethylenes from 480 air samples were measured for 20 days, and the other samples were collected at every place in the city. Through these many data, the following facts were clarified, such as the time variation, the occurrence of high concentration, the relation of wind verocity and direction, the distribution in the wide area, etc. In these facts, it was important that the ethylene of very high concentration was occasionally discharged and caused heavy pollution in this region. This phenomenon is difficult to be detected by means of the conventional measuring methods, except for using the automatic continuous analyzer. The source of ethylene was determined by comparing the concentration of ethylene with the direction of wind and with that of acetylene, which was only exhausted from automobiles but not from the kombinat. It will be necessary to perform the automatic analyzing of ethylene for the safety of the kombinat in future.

1. はじめに

千葉県中央部に位置する市原市は、臨海部（東京湾）に総面積 2182 ha の工業地帯を擁し、大手企業 35 社が立地操業している。主な業種は石油化学工業で、生産能力（1984 年度）は、石油精製 69 万バレル/日（3 社）、エチレン 137 万 t/年（3 社）ポリエチレン 58 万 t/年（6 社）、ポリプロピレン 55 万 t/年（4 社）等、わが国最大級の石油化学コンビナートとなっている。ここで取り扱われる有機物質は極めて多く、揮発成分は大気汚染（悪臭、光化学スモッグ等）の原因となるため、市原市は当研究室に調査を依頼し、1972 年より工場付近の大気中の多様な汚染質の質と量を機器分析によって解明し、その資料を参考として発生源対策をとることにした¹⁾。

これまで検出、定量されたのは約 100 成分に達する。そのなかで高濃度の測定値が記録される頻度が最

も高かったのは、石油化学コンビナートの代表的製品かつ原料となるエチレンであった。臭気成分ではないが、光化学反応性が高くオキシダント濃度を上昇させ、それ自体も有毒なホルムアルデヒドに変化する。また植物被害を与えることも知られており、環境保全上、監視と漏洩防止対策が必要である。そこで工業地帯の調査に加え、市内全域の分布調査と、市街地に低級炭化水素自動測定装置を設置して濃度変動を調べた。

2. 調査方法

2.1. 濃度分布調査

調査地点は、図 1 に示すとおり市原市内を三つに区分し、工業地帯から 21 地点、市街地から 11 地点、農地、山林から 59 地点、計 41 地点を選び、3 班に別れて大気試料をバッグに採取した。調査日時は次のとおり、夏 2 回、冬 2 回の計 4 回である。

- ① 1982 年 1 月 13 日 13:30~16:00
- ② 1982 年 7 月 23 日 13:30~16:00
- ③ 1983 年 8 月 23 日 13:30~16:00
- ④ 1985 年 1 月 25 日 13:20~16:10

採取した試料は、1/l を低吸着法で濃縮し、GC-

* 横浜国立大学 環境科学研究センター 環境基礎工学研究室

Department of Environmental Engineering Science, Institute of Environmental Science and Technology, Yokohama National University

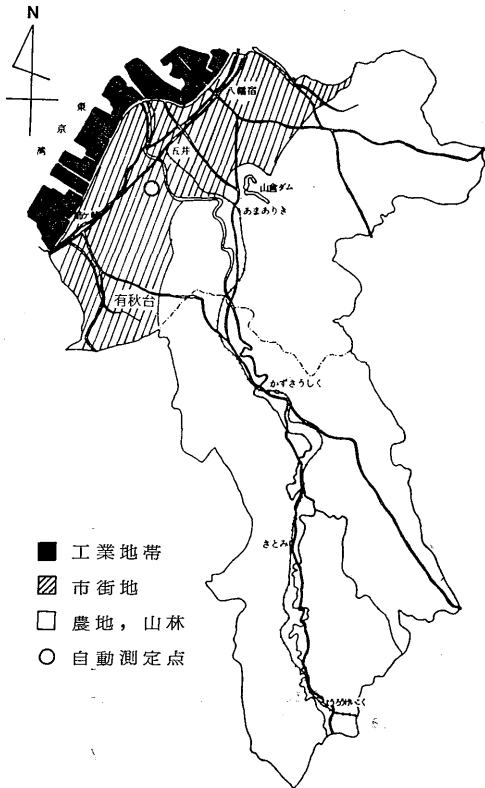


図1 調査地点の区分

FID で分析した。カラムは Activated Alumina TR 60~80 mesh, 3 mmφ×3 m, ステンレス製を用いた。

2.2. 連続自動測定

市街地のほぼ中央に位置する市原市東海大気汚染測定局に、低級炭化水素自動測定装置を設置した。測定

期間は次のとおり 20 日間である。

1985 年 1 月 12 日 0 時~1 月 31 日 23 時

1 時間周期で分析し、総検体数は 480 (24×20) である。測定値は大気濃縮時間の各定時 -3 分~+3 分の値である。自動分析装置は当研究室が開発したものである²⁾³⁾。GC は異なるが、濃縮方法等基本的な構成は同じである。

ガスクロマトグラフ: 島津 GC-MINI 2 型 (外部信号で恒温槽の冷却, 昇温が出来るように改造した。)

インテグレーター: 島津クロマトパック C-R3A, 外部装置コントローラー PRG-102A

カラム: Activated Alumina TR 60~80 mesh, 3 mmφ×3 m, ステンレス製, 恒温槽温度 室温+5°C (導入時), 100°C (導入約 3 分後)

濃縮管: 大気側 Activated Alumina 60~80 mesh 3 mmφ×4 cm, ポンプ側 Carbosieve B 60~80 mesh 3 mmφ×4 cm SUS 製, 濃縮管温度 -5°C (濃縮時), 100°C (導入時), 濃縮量 200 ml/6 分

大気試料は測定局の大気吸引用マニホールドから、脱炭酸管 (ソーダライム), 脱水管 (炭酸カリ) を通して吸引される。なお、東海測定局は北側に田畑, 南側は小学校に面しており、静かな環境にある。

3. 結果と考察

3.1. 濃度分布

表 1 に低級炭化水素各成分の測定結果の統計値を示す。エチレンについては図 2 に濃度分布図を示す。市内を工業地帯, 市街地, 農地山林と三つに分割して、それぞれについてエチレン濃度と対アセチレン濃度比

表 1 濃度分布調査 低級炭化水素測定結果

単位 ppb

調査日 天候	1982. 1. 13 晴, NW, 0~2 m/s					1985. 1. 25. 快晴, NW, 4~6 m/s				
	av.	med.	max.	min.	c.v.	av.	med.	max.	min.	c.v.
エタン	8.91	7.7	39	4.7	62%	4.72	3.8	13	2.5	53%
エチレン	35.7	15	360	6.9	175	40.0	4.3	1200	1.4	460
アセチレン	9.78	9.2	27	3.1	46	3.55	2.9	11	1.4	61
プロパン	11.3	8.7	42	4.2	73	5.76	3.3	24	0.8	91
プロピレン	8.16	6.2	34	1.1	83	9.53	0.8	200	0.2	340
iso-ブタン	5.95	3.2	100	0.6	255	3.08	1.0	60	0.5	297
n-ブタン	9.81	6.8	96	1.5	148	5.10	1.9	45	1.0	175
1,3-ブタジエン	—	—	20	—	—	—	—	170	—	—
iso-ペンタン	4.07	3.2	11	—	61	3.52	1.0	88	—	381
n-ペンタン	3.25	2.5	9.8	—	55	2.53	1.0	54	—	324
クロロエチレン	—	—	120	—	—	—	—	54	—	—

夏

調査日 天候	1982. 7. 23 13:30~16:00 くもり, S, 1~3 m/s					1983. 8. 23 13:30~16:00 くもり時々晴, SE, 0~1 m/s				
	av.	med.	max.	min.	c.v.	av.	med.	max.	min.	c.v.
エタン	5.06	2.3	91	1.1	273%	3.45	1.6	41	0.8	208%
エチレン	15.1	5.4	241	0.9	269	13.5	4.1	147	0.5	191
アセチレン	5.07	4.5	13	0.9	66	5.47	2.4	17	0.9	118
プロパン	6.59	1.1	208	0.1	304	4.87	1.3	57	0.5	199
プロピレン	4.40	1.8	77	0.3	273	5.45	1.2	88	—	262
iso-ブタン	4.69	0.6	132	—	469	3.46	0.7	60	0.2	320
n-ブタン	7.55	1.3	212	—	436	7.86	1.0	133	0.4	306
1,3-ブタジエン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
iso-ペンタン	3.90	2.4	33	0.3	155	4.37	0.8	90	0.2	338
n-ペンタン	3.48	1.8	38	—	176	3.11	0.8	54	—	282
クロロエチレン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

検体数 各 41 一不検出 <0.1 ppb

表 2 地域別エチレン濃度と対アセチレン濃度比の比較

冬

単位 ppb, () エチレンのアセチレンに対する濃度比

調査日 天候	1982. 1. 13 13:30~16:00 晴, NW, 0~2 m/s					1985. 1. 25. 13:00~16:10 快晴, NW, 4~6 m/s				
	av.	med.	max.	min.	c.v.	av.	med.	max.	min.	c.v.
工業地帯 n=21	47 (5.7)	12 (1.5)	360 (43)	6.9 (0.5)	180% (180)	74 (18)	7.0 (2.4)	1200 (280)	1.6 (0.4)	340% (340)
市街地 n=11	31 (3.3)	24 (3.3)	80 (7.1)	7.7 (0.6)	67 (56)	5.2 (1.9)	4.7 (1.5)	11 (6.6)	1.5 (0.5)	55 (83)
農地, 山林 n=9	14 (1.8)	11 (1.8)	22 (2.7)	8.5 (1.0)	34 (31)	2.2 (0.93)	2.2 (0.9)	3.4 (1.4)	1.4 (0.6)	31 (31)

夏

調査日 天候	1982. 7. 23 13:00~16:00 くもり, S, 1~3 m/s					1983. 8. 23 13:30~16:00 くもり時々晴, SE, 0~1 m/s				
	av.	med.	max.	min.	c.v.	av.	med.	max.	min.	c.v.
工業地帯 n=21	26 (5.6)	6.8 (1.7)	240 (41)	1.8 (0.5)	210% (200)	25 (5.3)	14 (2.0)	147 (34)	2.6 (0.2)	130% (160)
市街地 n=11	4.2 (0.9)	3.8 (0.9)	9.6 (1.1)	1.3 (0.5)	63 (22)	1.5 (0.9)	1.7 (0.9)	4.1 (1.4)	0.5 (0.2)	69 (48)
農地, 山林 n=9	1.9 (1.0)	1.7 (1.0)	3.9 (1.7)	0.8 (0.5)	50 (35)	1.7 (1.0)	1.2 (1.2)	4.1 (1.7)	0.5 (0.2)	45 (57)

を比較した結果を表 2 に示す。

各成分の統計値についてみると、エチレンは平均値、中央値、最高値ともに最も高く、代表的な汚染成分であることを示している。図 2 に示すとおり工業地帯で異常に高い値が観測されるため、変動係数も大きく、アセチレンと比較して顕著な差が認められる。

季節風のため、冬の調査では 2 回とも NW、夏は S, SE の風向であった。そのため冬は工業地帯、幹線

道路が風上となり、夏は房総半島山間部および太平洋が市原市に対して風上になる。図 2 に示すとおり、82 年 1 月の調査では市内内陸部でも比較的高い値となっている。85 年 1 月の値が低いのは強風のためである。市内を三つに分割して、地域別にエチレン濃度と対アセチレン濃度比を比較するとより明瞭な差が認められる。大気中のエチレンは自動車排ガス汚染の影響を受けているので、プラントからの寄与を見るため、道路

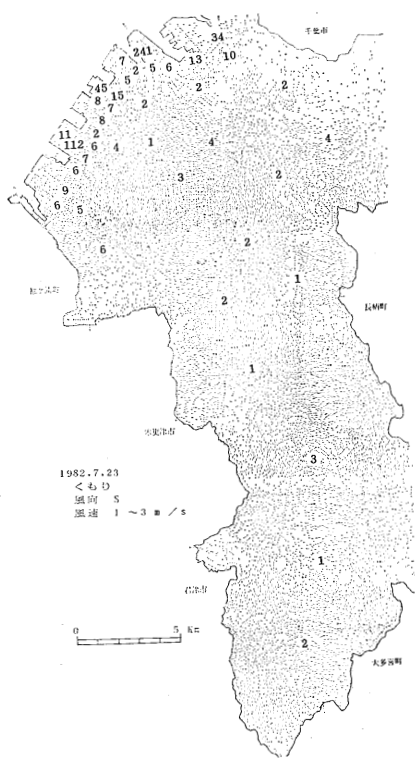
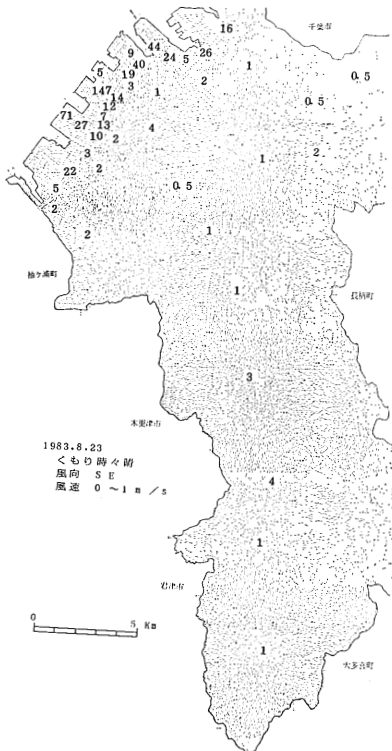
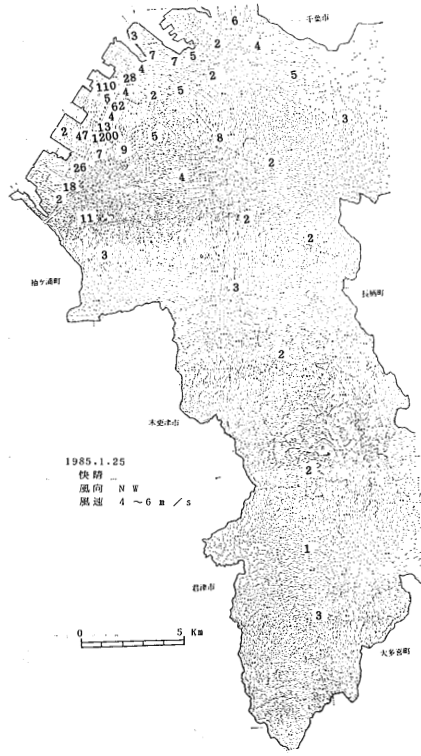
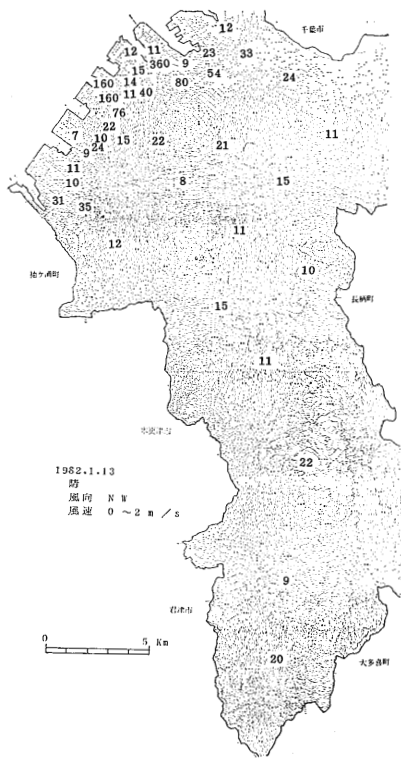


図 2 市原市内エチレン濃度分布図 単位 ppb

付近ではエチレンと同程度の濃度であるが、プラントからの漏洩は認められないアセチレンを比較の対象として選び、濃度比も同時に調べた。

表2に示すとおり工業地帯ではエチレン濃度、対アセチレン濃度比の平均値、最大値はともに最も高く、変動係数も最大である。しかし、82年1月の調査では工業地帯では海風が吹きこみ低濃度の地点も多く、中央値は風下に位置する市街地の方が高い値となった。市街地の対アセチレン比の平均値を夏、冬比較すると夏は0.9であったのに対し、冬は3.3と1.5倍と高く、プラントの影響が認められた。

3.2. 濃度変動

3.2.1. 全測定値の統計

東海測定局で1985年1月12日から1月31日にかけて20日間測定した、各定時刻のC₂~C₆炭化水素濃度、エチレン/アセチレン比、風速の各480の値を整理した結果を表3に示す。エチレンについては全測定値を図3に示す。

各成分の平均値をかつての横浜国大での連続測定結

表3 低級炭化水素連続測定結果
1985. 1. 12~1. 31 於東海測定局
検体数 480 (24×20) 単位 ppb

	a.v.	med.	max.	min.	c.v.
エタン	4.4	3.7	55	0.7	68%
エチレン	9.2	5.3	216	0.1	146
アセチレン	6.1	4.7	35	0.7	82
プロパン	5.7	4.6	26	1.2	65
プロピレン	2.8	1.2	75	—	200
iso-ブタン	1.5	1.1	15	—	101
n-ブタン	2.9	2.1	23	0.2	93
iso-ペンタン	1.6	1.2	9.3	—	93
n-ペンタン	1.0	0.8	9.0	—	94
エチレン アセチレン	1.9	1.0	27.0	0.1	150
風速 (m/s)	3.1	2.3	14.3	0	80

果³⁾と比較すると、エチレンとプロピレンがやや高い程度で、それほど顕著な差は認められない。中央値についても、道路から離れた住宅地の一般的な汚染程度

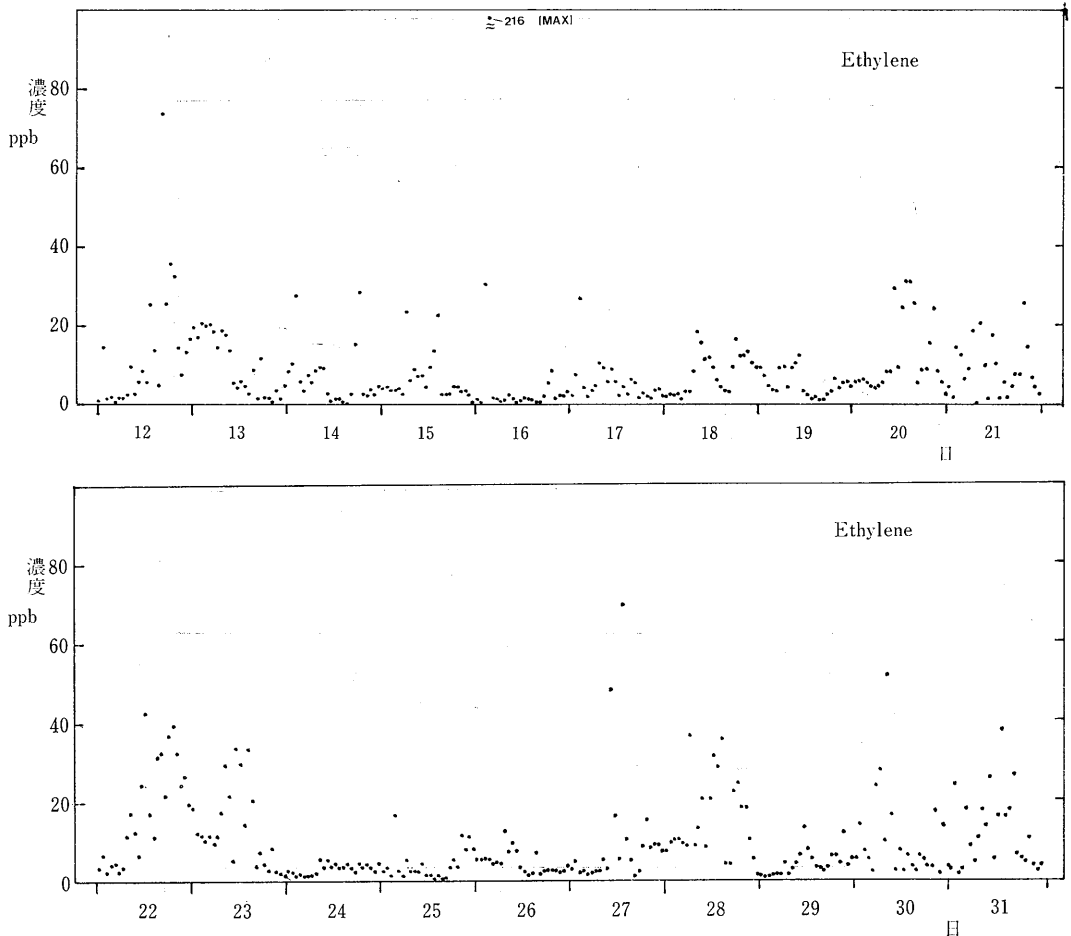


図3 エチレン連続測定結果 1985. 1. 12~1. 31 於東海測定局

を示している。このことは、全体としては東海測定局も横浜と同じく自動車排ガスによる汚染寄与が大きいといえる。しかし、最高値はエチレン 216 ppb、プロピレン 75 ppb と横浜より高く、変動係数は他の成分に比べて大きかった。

3.2.2. 日変化

エチレンとアセチレンについて、一日の濃度変化を

各時刻の平均値と中央値から調べた結果を図4に示す。参考に風速の平均値も示す。エチレンの中央値、アセチレンの平均値と中央値については典型的な二山型の日変化が認められた。すなわち、深夜→早朝減少、早朝→朝増加、朝→夕方減少、夕方→夜増加、夜→深夜減少となっている。早朝から朝にかけて増加するのは交通量が増加し、しかも風が弱く、大

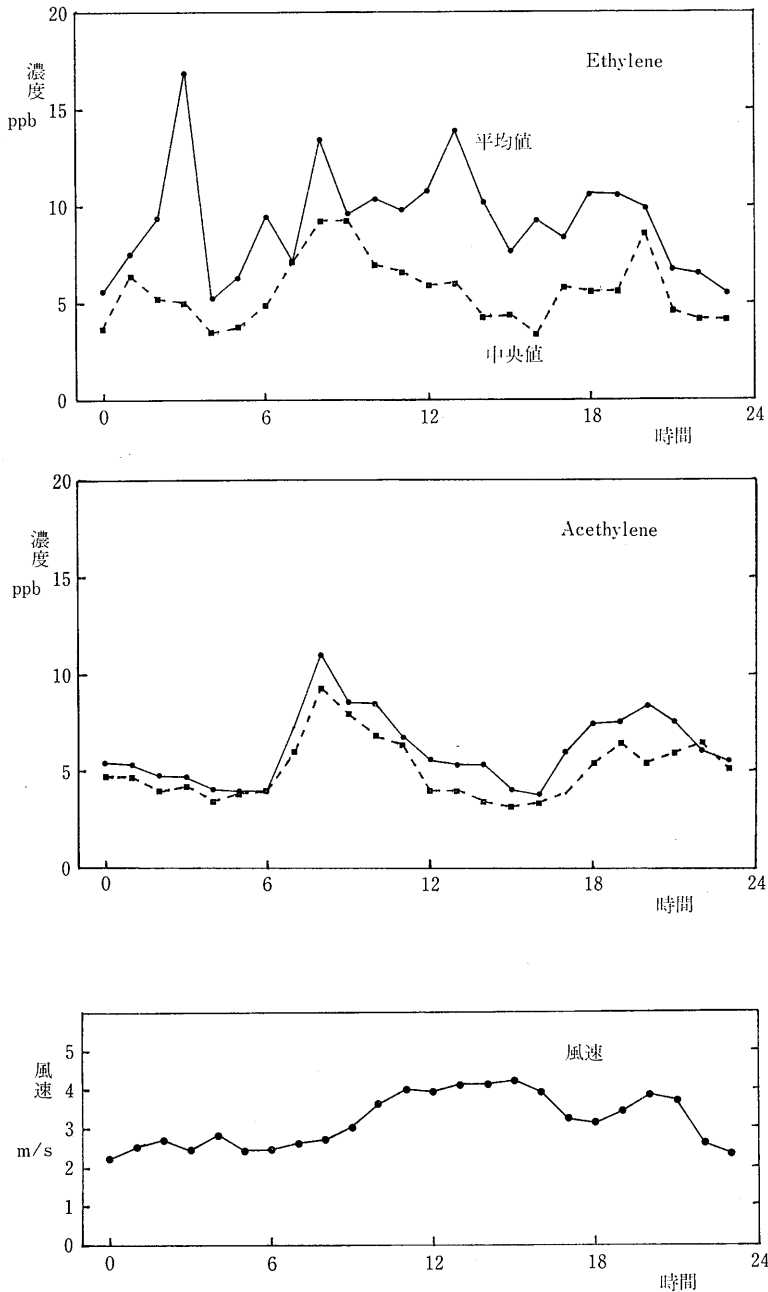


図4 エチレン、アセチレン、風速の日変化(各時刻平均値)

気が安定しているためである。朝から夕方にかけての減少は風が強くなるため、夕方から夜にかけての増加は、交通量の増加と大気安定化のためと説明できる。しかし、エチレンの平均値については特定の変動パターンが見られなかった。これは一時的にプラントからの高濃度汚染の影響を受け、しかもその時刻は不定で、今回程度の測定期間では平均化されないためである。

3.2.3. 高濃度測定例

表4にエチレン濃度と対アセチレン比が異常に高くなった時刻の、前後4時間の濃度、風向、風速の測定結果を3例示す。

1月12日の16時に、エチレン濃度は73.4 ppb、対アセチレン比8.7と高い値であった。この時はプロピレンも75.3 ppbと測定期間中の最高値を記録している。この時の風向はWNW、1.8 m/sの風速で、風上に位置する三井石油化学工業のエチレンプラント、ポリプロピレンプラントが発生源と推定される。17時以降もエチレン濃度は比較的高い値であるが、その他の成分濃度も高く自動車排ガス汚染の寄与も大きい。

1月16日は3時にエチレン濃度が216 ppb、対アセチレン比27と測定期間中の最高値を記録した。この時の風向はWSW、4.8 m/sの風速であった。風上には住友化学工業のエチレンプラントがあり、ここが発生源と推定される。しかし、4時になると風向はSWに変わり、エチレン濃度は1.8 ppbまで激減した。

1月30日は8時に、エチレン濃度51.9 ppb、対アセチレン比8.4と比較的高い値であった。この時の風

向はNNWで8.4 m/sの強風であった。風上には日産石油化学のポリエチレンプラントがあり、発生源と推定される。

3.2.4. 風向と測定値の関係

大気中エチレンのプラントからの寄与率を調べるため、エチレンのアセチレンに対する濃度比を風向別に調べた。測定期間中の風向頻度と、風速平均値を同時に表5に示す。風向の頻度は、季節風と海風の影響でNNW, NW, Nが多く、次いで陸風に相当するESEが多かった。平均風速は風向によって異なり海風の方が陸風より高い値であった。大気中の炭化水素濃度は風速の影響を強く受けるため、風向別にアセチレンに対する濃度比を調べた。平均値はWNWが5.6と最も高く、ついでNW 3.9, W 3.4, SSW 3.2と海風、すなわちプラントが風上になる場合が高く、逆に陸風ではNE 0.7, ENE 0.8, NNE 0.8と低かった。この結果は地図上、図5に示す。中央値についても、海風でWNW 3.6, W 3.1, NW 2.9と高く、陸風NE, ENE, NNEでいずれも0.7と低かった。最大値はWSW 27, NW 23とプラントが風上になる風向である。

なおエチレンはアセチレンより光化学反応性が高いため、自動車排ガスの滞留時間が長くなると、すなわち遠距離汚染では、対アセチレン比は1.0以下となる。

プラントからのアセチレンの漏洩は認められない点、自動車排ガス汚染地域の比率が1.0である点³⁾を考慮すれば、1.0は自動車のみ、2.0で自動車とプラ

表4 エチレン高濃度測定例

単位 ppb, 於東海測定局

日 時刻	1/12				1/16				1/30			
	15	16	17	18	1	2	4	4	7	8	9	10
エタン	3.6	55.1	11.8	12.4	3.0	10.8	11.7	3.1	4.6	3.6	3.8	3.5
エチレン	4.8	73.4	25.4	35.4	0.2	30.7	216	1.8	9.8	51.9	16.5	2.4
アセチレン	2.6	8.4	17.4	16.1	1.3	10.1	8.0	1.3	8.7	4.5	4.0	3.5
プロパン	2.3	17.9	12.8	12.5	1.8	13.9	7.7	1.7	9.6	6.2	4.5	2.7
プロピレン	0.9	75.3	6.2	19.1	—	34.3	7.4	0.2	1.9	2.1	1.5	0.4
iso-ブタン	0.9	3.1	8.1	5.2	0.3	2.0	2.7	0.4	2.5	1.4	0.9	1.3
n-ブタン	1.6	6.5	17.2	9.6	0.6	4.0	3.6	0.8	7.4	2.4	2.1	2.6
iso-ペンタン	0.8	2.7	8.7	5.7	—	1.4	1.5	—	1.5	1.6	1.2	0.9
n-ペンタン	0.3	3.6	5.1	2.7	—	1.9	1.0	—	1.5	0.9	0.9	0.5
エチレン アセチレン	1.8	8.7	1.5	2.2	0.2	3.0	27.0	1.4	1.1	11.5	1.4	0.7
風向	E	WNW	ENE	W	WSW	NW	WSW	SW	NW	NNW	NW	NNW
風速 m/s	0.8	1.8	0.6	1.8	3.1	3.3	4.8	4.9	7.4	8.4	8.0	6.2

表 5 風向別エチレン/アセチレン比の比較

1985. 1. 12~1. 31 於東海測定局

風 向	N	NNW	NW	WNW	W	WSW	SW	SSW	S	SSE	SE	ESE	E	ENE	NE	NNE	C	全体
av.	1.6	2.1	3.9	5.6	3.4	3.0	1.0	3.2	1.8	1.4	1.7	1.2	1.4	0.8	0.7	0.8	1.2	1.9
med.	0.9	1.3	2.9	3.6	3.1	0.9	0.8	1.4	1.7	1.1	1.7	0.9	0.8	0.7	0.7	0.7	1.2	1.0
max.	14	17	23	15	12	27	3.0	20	2.4	2.6	6.8	3.2	9.7	2.4	1.6	2.9	2.4	27
c.v. (%)	149	126	111	80	96	195	72	175	24	40	72	53	126	58	41	69	46	150
風向頻度	47	82	54	14	9	20	23	10	5	8	28	39	35	32	32	30	12	480
風速平均値 (m/s)	2.9	5.1	4.6	3.0	3.2	5.9	5.7	3.1	1.6	1.5	1.8	1.6	1.4	1.7	1.7	2.0	0	3.1

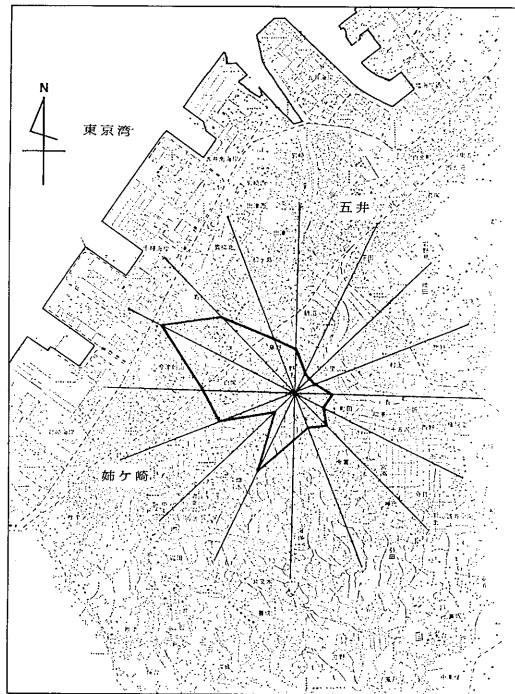


図 5 風向別エチレン/アセチレン 平均値

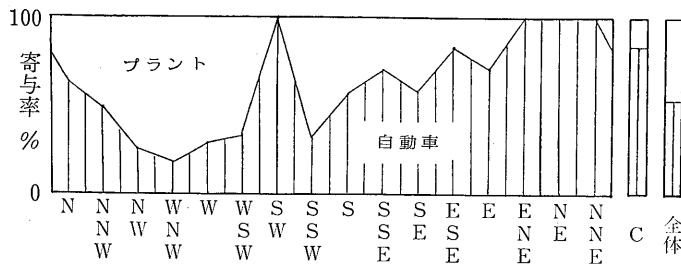


図 6 エチレン発生源の風向別汚染寄与率

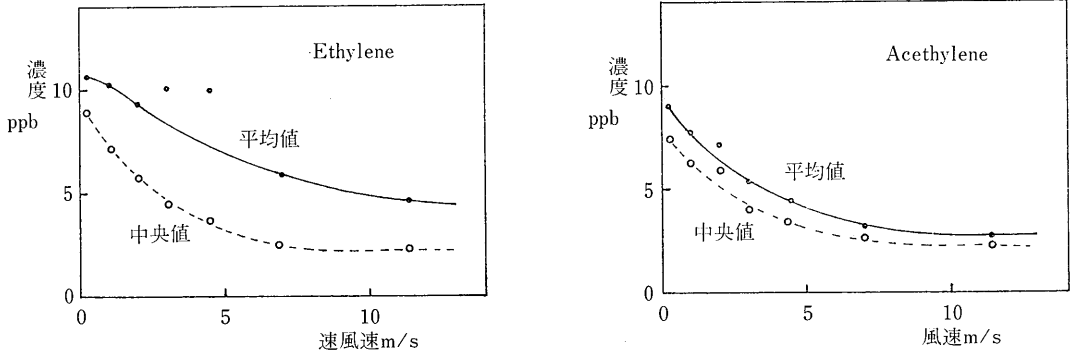


図7 風速と平均値, 中央値の関係

ントが同程度, 3.0 でプラントは自動車の2倍の汚染の寄与と大体判断できる。この仮定の上でプラントと自動車の汚染寄与率を風向別に推定した結果を図6に示す。

3.2.5. 風速と平均値, 中央値の関係

測定値を風速別に整理して, 風速と大気中濃度の関係を調べた結果を図7に示す。すでに指摘したとおり, 次のような関係式が仮定できる³⁾。 C_x を風速 x の平均濃度とする。 $C_x = a / \sqrt{V_x^2 + V_z^2} + b$ V_x は水平方向の風速, V_z は上下拡散の程度を表わす垂直方向の風速, a は単位面積, 単位当りの発生量を表わす比例定数, b はバックグラウンド値を近似的に表わしている。アセチレンについては上式で近似できる。双曲線の延長から V_z^2 は3, b は2の値が, またこれより a は12の値が近似できる。しかし, エチレンの中央値は上式で近似できるが, 平均値は中央値よりかなり高い値となっている。これは, 通常, すなわちエチレン中央値は, アセチレンと同じく自動車排ガス汚染の影響によって決定されるが, 一時的にプラントからの高濃度汚染の影響が加算され, 平均値を引き上げているためである。プラントからの漏洩の影響は, 操業状態, 風向に大きく依存するため, 今回の測定期間程度ではその頻度も少なく, a の値, すなわち発生量を表す定数を風速にかかわらず一定と仮定できないためである。

4. おわりに

石油化学コンビナートのエチレンによる大気汚染を市原市において, 分布測定と連続自動測定によって調査した結果を報告した。石油化学コンビナートはすでに発展段階を終わり, 今後は環境, 安全の保全体制がより重要な課題となる。すでに指摘したことだが²⁾, 多成分連続自動測定が発生源の特定, 広範囲の監視体制の点で優れていることが, 本研究によって実証された。

謝辞

本報文は市原市から委託された調査結果を整理解析したものである。調査に協力して頂いた市原市環境衛生部の方々に感謝致します。

文献

- 1) 加藤龍夫・花井義道・川口幸雄: 石油化学コンビナートの大気汚染質の分析調査, 横浜国大環境研紀要, 5, 3 (1979)
- 2) 花井義道・加藤龍夫・飯塚徹谷・山下 暁: 大気中低級炭化水素の自動分析法の確立, 横浜国大環境研紀要, 8, 57 (1982)
- 3) 花井義道・加藤龍夫・飯塚徹谷: 低級炭化水素に関する自動測定結果の解析, 横浜国大環境研紀要, 9, 7 (1983)