

2.6 大気中の有機物質に関する研究 (第3報)

原油揚油作業時における炭化水素成分について

坪内 彰 内田利勝 正通寛治
高田敏夫 落井 勅 有賀 紀

1 緒 言

現在、福井県では、臨海工業地帯に石油備蓄基地を建設する計画が推進されているが、石油精製等に関する調査例^{1)~4)}はかなりみられるものの、原油そのものの組成や原油蒸気組成についての報告^{5)~7)}は少なく、原油から揮散する炭化水素についての環境における測定例はほとんどみあたらない。

菊地ら¹⁾は石油製品貯蔵基地の敷地境界線における調査の結果、 $C_2 \sim C_5$ の低沸点炭化水素が多いことを、斉藤ら²⁾は鹿島地区における調査からエタン+エチレン、ベンゼン、トルエンにコンビナートの影響がみられることを、また前田ら³⁾は製油所周辺においてはプロパン、プロピレン、ブタン類、ペンタン類が多く検出されると報告している。

一方、原油蒸気の組成について藤井ら⁶⁾はパラフィン、オレフィン、アロマティックの組成比がア

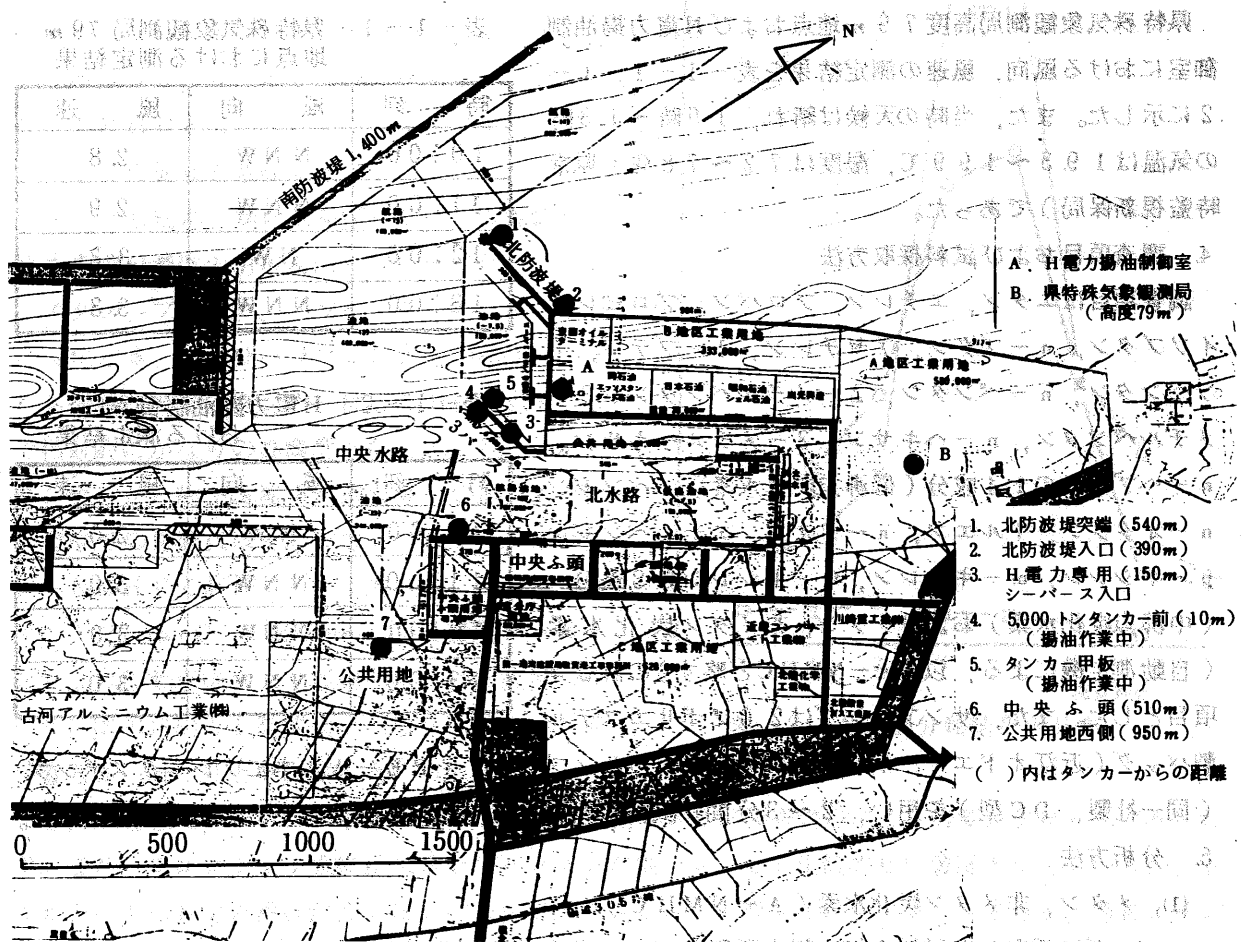


図-1 調査地、地点略図

ビア原油では55.8%, 43.6%, 0.4%, また、イラニアン原油では65.6%, 33.2%, 0.7%と報告しているが、成書⁷⁾によれば各原油の蒸気組成は100%近くC₅までのパラフィンであると述べられている。

他方、炭化水素の主要発生源の一つである自動車については、その排出ガス特性や道路周辺環境において多くの調査が実施され、自動車に由来する炭化水素の特徴が明らかになりつつある^{8) 9)}。

一般に、環境大気中の炭化水素調査を実施する場合、それら成分の由来を明らかにするためには、数多くの発生源のデータを蓄積し、おのおのの特徴を把握しておくことが重要である。

このような観点から、ここでは港に係留中のタンカーから原油の揚油作業を実施している時間帯にあわせて、タンカー上および周辺環境において炭化水素成分調査を実施したので、その概要を報告する。

II 調査方法

1. 調査地点

調査は、三国臨海工業地帯内のH電力専用シーバースに係留中の5,000トンタンカーを中心に、主風向の風上側および風下側の、図-1に示す7地点で実施した。

2. 調査期日

昭和55年6月11日の10時から13時にかけて調査を実施した。なお、当日揚油作業中の原油はハンデル原油(インドネシア産)であり、後日蒸気組成等について分析を実施する予定である。

3. 調査時の気象条件

県特殊気象観測局高度79m地点およびH電力揚油制御室における風向、風速の測定結果を表-1-1、1-2に示した。また、当時の天候は晴れ、10時~13時の気温は19.3~19.9℃、湿度は72~78%(県常時監視新保局)であった。

4. 調査項目および試料採取方法

調査項目はエタン、エチレン、プロパン、プロピレン、イソブタン、n-ブタン、アセチレン、1-ブテン、イソペンタン、n-ペンタン、2-メチルペンタン+3-メチルペンタン、n-ヘキサン、3-メチルヘキサン、n-ヘプタンの14成分(低沸点炭化水素)、ベンゼン、n-オクタン、トルエン、n-ノナン、エチルベンゼン、p-キシレン、m-キシレン、o-キシレンの8成分(中沸点炭化水素)およびメタン、非メタン炭化水素(自動測定機による、以下A-NMHCと略す)の計24項目とした。また、サンプリングは20ℓポリエステル製バッグ(近江オドエアサービス(株)製フレックサンプラーTYPE-A)中にフレックスポンプ(同一社製、DC型)を用い、2~3分間で試料空気を採取し、持ち帰ってただちに分析に供した。

5. 分析方法

(1) メタン、非メタン炭化水素(A-NMHC)

バッグに採取した試料を柳本製作所製非メタン炭化水素自動測定装置AG-201に接続し、えられた応答からメタンおよび非メタン炭化水素濃度を求める。

表-1-1 県特殊気象観測局79m地点における測定結果

時刻	風向	風速
10:00	NNW	2.8
11:00	NNW	2.9
12:00	NW	3.3
13:00	NNW	3.3

表-1-2 H電力揚油制御室における測定結果

時刻	風向	風速
10:00	NW	2.0
11:00	NNW	3.0
12:00	NNW	3.0
13:00	NNW	3.0

(2) 炭化水素成分分析

既報⁹⁾の方法に従って低沸点炭化水素、中沸点炭化水素にグループわけして分析に供した。ただし、中沸点炭化水素についてはバッグ内における保存性に疑問があることから参考値として取り扱うにとどめた。

Ⅲ 結果と考察

各調査地点における測定結果を別表-1に、それらを系統別に分類したものを表-2に示す。表-2において、パラフィンとはエタン、プロパン、イソブタン、イソペンタン、*n*-ペンタン、2-メチルペンタン+3-メチルペンタン、*n*-ヘキサン、3-メチルヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-ノナンの和を、オレフィンとはエチレン、プロピレン、ノブテンの和を、アロマティックとはベンゼン、トルエン、*p*-キシレン、*m*-キシレン、*o*-キシレンの和を、NMHCとはパラフィン、オレフィン、アロマティックの総和を意味する。

また、系統別分類結果を図-2に、代表的な炭化水素成分濃度の分布を図-3に示した。

エタン、プロパン、イソペンタンのパラフィン系炭化水素、およびパラフィン成分の和は、いずれも揚油作業中のタンカー付近の調査地点4、5で相対的にかなりの高濃度となっている。しかし、タンカーから約1km風下(南南東)の地点7ではもはやその影響はほとんど認められない。また、A-NMHCで評価すると、地点4、5の測定結果(1.37ppm C、1.40ppm C)も濃度レベルとしては県自動車排出ガス観測局における濃度(55年度自排福井局の1時間値平均値0.56ppm C、最高値5.31ppm C)と同程度と考えられる。

それに対して、エチレンなどのオレフィン系炭化水素では調査地点による濃度差がほとんどみられず、また、アロマティック系炭化水素ではベンゼンが地点4、5で比較的高い濃度となっているが、トルエン、*p*-キシレンを沸点が高くなるにつれて調査地点による濃度差は小さくなっていく。特にエチレンや*o*-キシレンにおいて地点による濃度差がほとんど認められないことについては、原油蒸気組成データ⁷⁾などから、エチレンについては、原油に含まれていない、また、*o*-キシレンについては、

表-2 系統別分類結果

Point	Paraffin		Olefin		Aromatic		NMHC	A-NMHC
	ppbC	%*	ppbC	%*	ppbC	%*	ppbC	ppbC
1	(12.3)	—	4.9	—	—	—	—	300
2	15.6	33.5	4.7	10.1	26.2	56.3	46.5	320
3	25.4	36.9	6.2	9.0	37.2	54.1	68.8	360
4	527.1	87.8	4.6	0.8	68.4	11.4	600.1	1370
5	551.0	87.6	4.2	0.7	73.7	11.7	628.9	1400
6	38.9	47.2	3.0	3.6	40.5	49.2	82.4	300
7	11.6	26.4	1.4	3.2	30.9	70.4	43.9	400
7**	9.8	26.1	1.4	3.7	26.3	70.1	37.5	320

* NMHCに占める割合(組成比%)

** 同時サンプリング

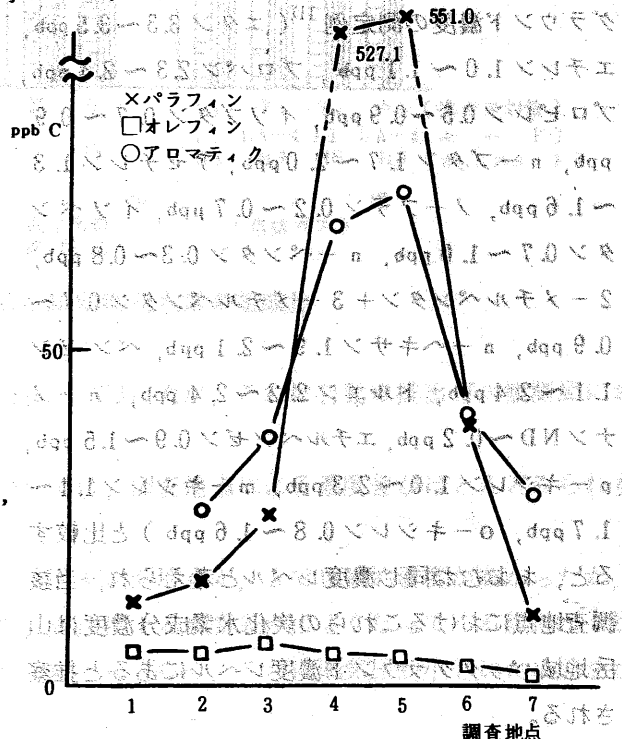


図-2 系統別分類結果の分布

揮散しにくいと考えるとよいのではなかろうか。

ここで、原油蒸気や自動車排出ガスなど発生源の違いによる炭化水素の系統別分類による組成比を比較したものを図-4に示した。図から、今回の調査地点4, 5の測定結果が原油蒸気組成に近似していることがわかる。また、道路周辺における測定例および自排ガスの分析例を参考として掲げたが、特にオレフィンに着目すると、原油からはほとんど発生しないが、自動車からはかなり排出されていることがわかる。

ただし、自動車からのオレフィンの排出が、エンジン中での燃焼過程に伴うものか、それとも燃料のガソリン中に含まれているものがそのまま排出されてくるものなのかの説明は未だなされていないようである。

ここで、揚油作業の風上側調査地点1, 2, 3および揚油作業の風下約1kmの地点7の測定結果を神奈川県丹沢ヤビツ峠における山岳地域バックグラウンド濃度の測定例¹⁾(エタン3.3~3.5ppb, エチレン1.0~1.1ppb, プロパン2.3~2.4ppb, プロピレン0.5~0.9ppb, イソブタン0.7~0.9ppb, n-ブタン1.7~2.0ppb, アセチレン1.3~1.6ppb, ノ-ブテン0.2~0.7ppb, イソペンタン0.7~1.0ppb, n-ペンタン0.3~0.8ppb, 2-メチルペンタン+3-メチルペンタン0.7~0.9ppb, n-ヘキサン1.9~2.1ppb, ベンゼン1.1~2.4ppb, トルエン2.2~2.4ppb, n-ノナンND~0.2ppb, エチルベンゼン0.9~1.5ppb, p-キシレン1.0~2.3ppb, m-キシレン1.4~1.7ppb, o-キシレン0.8~1.6ppb)と比較すると、おおむね同じ濃度レベルと考えられ、当該調査地点におけるこれらの炭化水素成分濃度は山岳地域バックグラウンド濃度レベルにあると推察される。

IV 結 語

原油揚油作業中のタンカー周辺において、メタン、非メタン炭化水素(自動測定機による)、エタン、エチレンなどの炭化水素成分の調査を実施し、以下の知見をえた。

1. エタン、プロパン、イソペンタンなどのパラフィン系炭化水素は、揚油作業中のタンカー付近の地点4, 5で相対的に高濃度となったが、タンカーから約1km風下の地点7では、その影響はほとんど認められなかった。

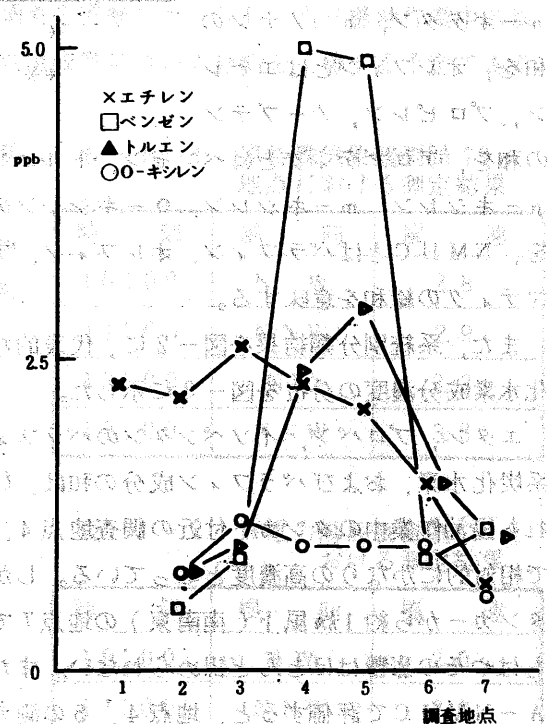
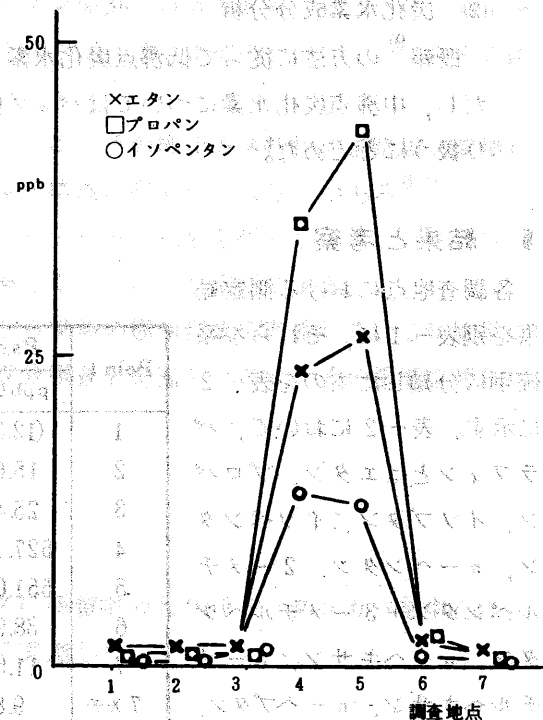


図-3 代表的成分の濃度分布

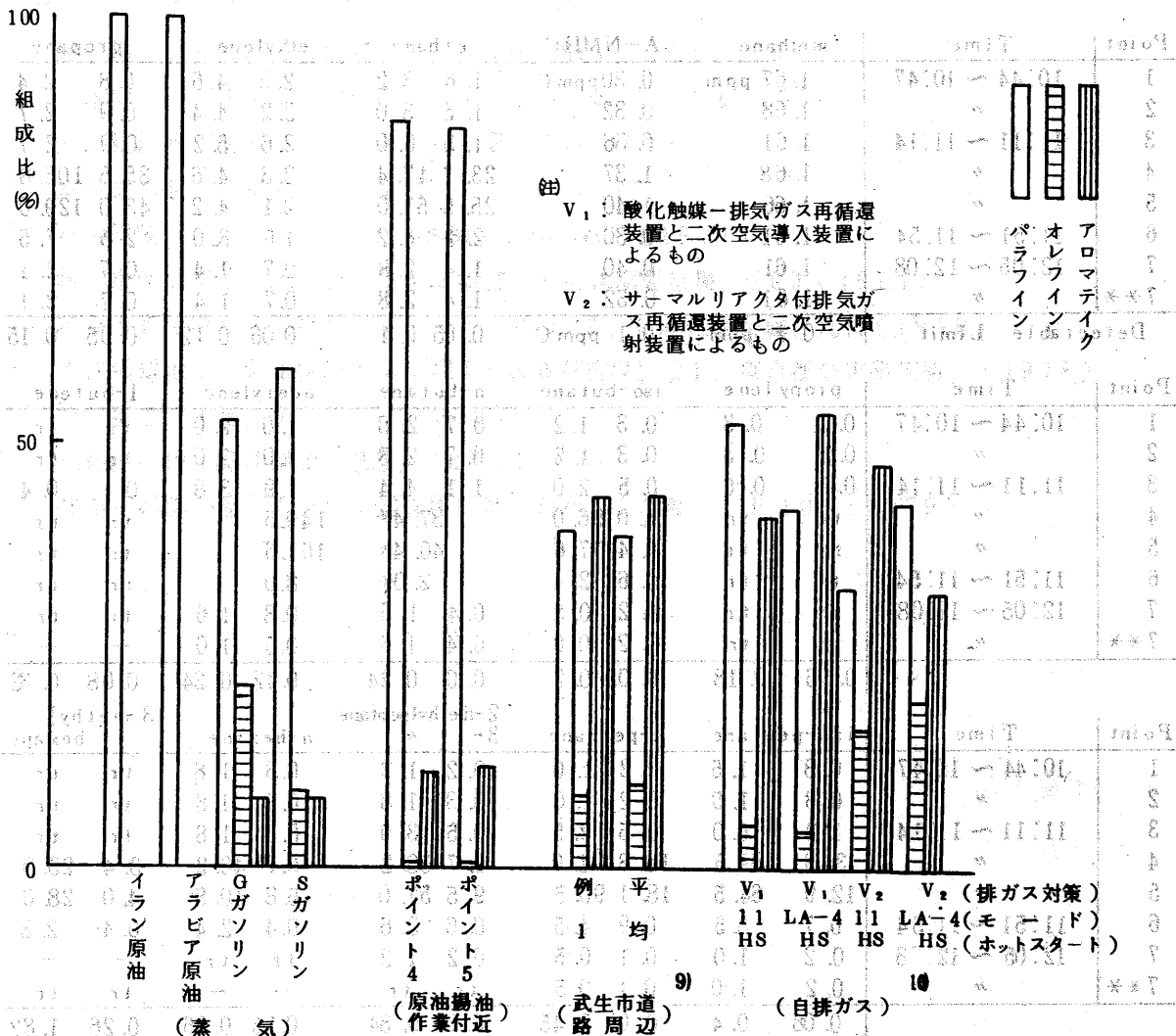


図-4 発生源による系統別炭化水素の組成比

2. タンカー付近のA-NMHC濃度は約1.4 ppm Cであったが、これは自動車排出ガス観測局における濃度と同程度と考えられた。
3. エチレンなどのオレフィン系炭化水素については、調査地点による濃度差がほとんどみられず、原油中に含まれていないためと推察された。
4. アロマトイグ系炭化水素についてみると、ベンゼンが地点4、5で比較的濃度が高かったが、トルエン、キシレンと沸点が高くなるにつれて、地点による濃度差が小さくなっていく傾向がうかがわれた。特にp-キシレンは地点間の濃度差がほとんどなく、これは蒸気圧が小さいため原油から揮散しにくいことによるものと推察される。

以上、原油揚油作業時における炭化水素各成分の特徴などについて報告したが、今後も炭化水素発生源の種類による排出特性について詳細に調査することが原油成分の揮散による炭化水素汚染と自動車排出ガスによる炭化水素汚染の相違点を解明し、ひいては他の炭化水素発生源をも含めてそれぞれの汚染寄与率を推定することを可能にすると考えられる。

今回の調査は、原油の種類(産地など)による蒸気組成の違いなどの調査を加えることによって、今後、より有効な資料となっていくものと思われる。

別表-1 各測定点における成分濃度 (単位は左側 ppb, 右側 ppb C)

Point	Time	methane		A-NMHC		ethane		ethylene		propane	
1	10:44 ~ 10:47	1.67	ppm	0.30	ppm C	1.6	3.2	2.3	4.6	0.8	2.4
2	"	1.68		0.32		1.5	3.0	2.2	4.4	0.9	2.7
3	11:11 ~ 11:14	1.61		0.36		1.5	3.0	2.6	5.2	0.9	2.7
4	"	1.68		1.37		23.7	47.4	2.3	4.6	35.6	106.8
5	"	1.66		1.40		25.5	51.0	2.1	4.2	43.0	129.0
6	11:51 ~ 11:54	1.61		0.30		2.1	4.2	1.5	3.0	2.5	7.5
7	12:05 ~ 12:08	1.61		0.40		1.4	2.8	0.7	1.4	0.7	2.1
7**	"	1.61		0.32		1.4	2.8	0.7	1.4	0.7	2.1
Detectable Limit		0.1	ppm	0.1	ppm C	0.05	0.1	0.06	0.12	0.05	0.15
Point	Time	propylene		iso-butane		n-butane		acetylene		1-butene	
1	10:44 ~ 10:47	0.1	0.3	0.3	1.2	0.7	2.8	1.0	2.0	tr	tr
2	"	0.1	0.3	0.3	1.2	0.7	2.8	1.0	2.0	tr	tr
3	11:11 ~ 11:14	0.2	0.6	0.5	2.0	1.1	4.4	1.9	3.8	0.1	0.4
4	"	tr	tr	14.0	56.0	37.4*		149.6		tr	tr
5	"	tr	tr	14.4	57.6	40.4*		161.6		tr	tr
6	11:51 ~ 11:54	tr	tr	0.6	2.4	2.0*		8.0		tr	tr
7	12:05 ~ 12:08	tr	tr	0.2	0.8	0.4	1.6	0.8	1.6	tr	tr
7**	"	tr	tr	0.2	0.8	0.4	1.6	0.5	1.0	—	—
		0.06	0.18	0.05	0.2	0.0	0.24	0.12	0.24	0.08	0.32
Point	Time	iso-pentane		n-pentane		2-methylpentane		n-hexane		3-methylhexane	
1	10:44 ~ 10:47	0.3	1.5	0.2	1.0	0.2	1.2	0.3	1.8	tr	tr
2	"	0.3	1.5	0.2	1.0	0.3	1.8	0.3	1.8	tr	tr
3	11:11 ~ 11:14	1.2	6.0	0.5	2.5	0.5	3.0	0.3	1.8	tr	tr
4	"	13.9	69.5	18.8	94.0	9.7	58.2	6.7	40.2	3.4	23.8
5	"	12.9	64.5	18.1	90.5	9.5	57.0	6.8	40.8	4.0	28.0
6	11:51 ~ 11:54	0.7	3.5	0.9	4.5	0.6	3.6	0.4	2.4	0.4	2.8
7	12:05 ~ 12:08	0.2	1.0	0.1	0.5	0.2	1.2	tr	tr	—	—
7**	"	0.2	1.0	0.1	0.5	tr	tr	—	—	tr	tr
		0.08	0.4	0.09	0.45	0.14	0.84	0.16	0.96	0.26	1.82
Point	Time	n-heptane		benzene		n-octane		toluene		n-nonane	
1	10:44 ~ 10:47	tr	tr	—	—	—	—	—	—	—	—
2	"	tr	tr	0.5	3.0	0.1	0.8	0.8	5.6	0.2	1.8
3	11:11 ~ 11:14	—	—	0.9	5.4	0.1	0.8	1.0	7.0	0.4	3.6
4	"	2.1	14.7	5.0	30.0	1.5	12.0	2.4	16.8	0.5	4.5
5	"	2.3	16.1	4.9	29.4	1.5	12.0	2.9	20.3	0.5	4.5
6	11:51 ~ 11:54	0.4	2.8	0.9	5.4	0.2	1.6	1.5	10.3	0.4	3.6
7	12:05 ~ 12:08	—	—	1.2	7.2	0.1	0.8	1.1	7.7	0.2	1.8
7**	"	—	—	1.1	6.6	0.1	0.8	1.1	7.7	0.2	1.8
		0.31	2.17	0.04	0.24	0.04	0.32	0.05	0.35	0.07	0.63
Point	Time	ethylbenzene		p-xylene		m-xylene		o-xylene			
1	10:44 ~ 10:47	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	"	—	—	0.4	3.2	1.0	8.0	0.8	6.4	—	—
3	11:11 ~ 11:14	—	—	0.5	4.0	1.4	11.2	1.2	9.6	—	—
4	"	—	—	0.5	4.0	1.2	9.6	1.0	8.0	—	—
5	"	—	—	0.7	5.6	1.3	10.4	1.0	8.0	—	—
6	11:51 ~ 11:54	—	—	0.6	4.8	1.5	12.0	1.0	8.0	—	—
7	12:05 ~ 12:08	—	—	0.4	3.2	0.9	7.2	0.7	5.6	—	—
7**	"	—	—	0.3	2.4	0.7	5.6	0.5	4.0	—	—
		0.08	0.64	0.09	0.72	0.1	0.8	0.11	0.88	—	—

* n-ブタンとアセチレンのピークが重なったため、n-ブタン換算値として示した。

** 同一地点にて同時に2検体採取した。

-
- Figure 1 consists of two scatter plots. The left plot shows a positive correlation between the number of children and the number of mothers, with a regression line. The right plot shows a negative correlation between the number of children and the number of mothers, with a regression line.

100

總發行所：東京・丸の内區・有樂町一丁目・丸の内會社

070

[illegible]

- 117 -