

道路沿道および後背地における炭化水素成分の組成と濃度分布

星 純也 天野 冴子 佐々木裕子

要 旨

大気中に存在する52成分の炭化水素の詳細な情報を得るため、都内2地点における1年間のモニタリングと道路沿道における8回の濃度減衰調査を行った。モニタリングの結果、一般環境に比べ道路沿道では大気中濃度は平均で約1.9倍であった。一方、ベンゼンを基準とした各成分比を求めたところ、一般環境、道路沿道とも各成分のベンゼン比は類似しており、一般環境においても自動車排出ガスの影響を大きく受けていることが示唆された。また、道路沿道での濃度減衰調査の結果では、いずれの地点でも沿道では高濃度になっているが、沿道から離れるに従い濃度は減少し、150mを超えると一定濃度になることが明らかになった。また、本調査では各成分の反応性や風向によって沿道での炭化水素の減衰は大きく変わらず、いずれの成分も拡散によって一様に減衰していくことが認められた。

キーワード：炭化水素、道路沿道、自動車排出ガス、ベンゼン比

Composition and concentration of hydrocarbons at roadside and urban area

HOSHI Junya, AMANO Saeko, SASAKI Yuko

Summary

Atmospheric concentrations of 52 component hydrocarbons were investigated. This study consists of annual monitoring at 2 point of metropolitan area and investigation of decrease of concentrations near the roadside at 8 points. As a result of annual monitoring, concentration in the atmosphere of roadside was about 1.9 times the urban area on the average. However, the ratio on the basis of benzene (ratio to benzene) of roadside was similar to urban area. It suggested that concentration of urban atmosphere was affected by automobile exhaust gas. And results of 8 points roadside investigation, although it had become high concentration at any roadside point, when separating from the roadside, concentrations of hydrocarbons decline tendency was observed, and at the points of a roadside to more than 150m become constant concentration. In this investigation, it didn't seem to exert decrease of hydrocarbons by wind direction and reactivity of each compound, and declining of almost all of compounds was shown uniformly by diffusion.

Key words : Hydrocarbon, Roadside, Automobile exhaust gas, Ratio to benzene

1 はじめに

東京都における浮遊粒子状物質（SPM）、光化学オキシダントの環境基準は達成率が低く¹⁾、その対策が急がれている。大気中の炭化水素等の揮発性有機化合物（VOC）はSPMのうちの二次生成粒子への関与が指摘されているだけでなく、光化学オキシダント生成の原因物質の一つとなっている。また、炭化水素類は成分によってオゾン生成能が異なり²⁾、成分ごとの大気汚染状況を把握することは、SPM、光化学オキシダント対策を進める上で重要である。

大気中の炭化水素の調査は過去には行われてきたが^{3)~8)}、近年、自動車排出ガス対策や固定発生源対策の推進による排出成分の変化により、大気中炭化水素成分が変化している可能性もあり、今後のVOC対策を進める上で、現状の炭化水素濃度を成分別に把握していく必要がある。

VOCの発生源別の排出量は全国では固定発生源が9割、移動発生源が1割と推定されている⁹⁾。しかし、東京では自動車交通量が集中し、面積では全国の0.6%しかない東京都内において走行台キロでは全国の5.9%を占める¹⁰⁾。また、筆者らはこれまで自動車専用トンネルを用いた調査によって多くの炭化水素成分が自動車から排出されていることを報告してきた^{11), 12)}。そのため、都内では大気環境に与える自動車の影響が大きいことが予想される。

本研究では一般環境大気測定局および自動車排出ガス測定局において1年間、大気中の炭化水素濃度のモニタリングを行ってきた。また、都内5地点の道路沿道を選定し、沿道と後背地の炭化水素濃度の測定を同時に行い、道路沿道近傍での炭化水素濃度分布を把握したのでこれらの結果を報告する。

2 調査方法

(1) 調査地点、調査日時

ア 定点モニタリング調査

定点モニタリング調査は東京都新宿区に設置された国設東京一般大気測定所（以下、国設東京局という）および世田谷区に設置された八幡山自動車排出ガス測定局（以下、八幡山局という）において行った。試料の採取は平成15年4月から平成16年3月まで毎月1回、24時間連続で行った。

イ 道路沿道調査

道路沿道調査は都内主要道路の沿道あるいは交差点付近において、道路沿道地点とその後背地にあたる1~3点を同時に測定し、道路沿道からの炭化水素成分の濃度減衰を把握した。試料の採取は都内5ヶ所で計8回行い、1回の採取では24時間連続採取を行った。道路沿道調査の調査地点、調査日時を表1に示した。

表1 道路沿道調査の調査地点、調査日時

測定地点名	所在地	道路名	測定地点数 (後背地を含む)	測定日時
大森東	大田区	国道15号(第一京浜) 都道環状7号	4地点	平成15年11月11日~12日
			3地点	平成16年2月4日~5日
大和田町	八王子市	国道20号 国道16号	4地点	平成15年11月26日~27日
			3地点	平成16年2月4日~5日
大和町	板橋区	国道17号(中仙道) 都道環状7号	2地点	平成15年12月17日~18日
			2地点	平成16年2月18日~19日
大板橋	渋谷区	国道246号(玉川通り) 山手通り	4地点	平成15年11月18日~19日
松江1丁目	江戸川区	国道14号(京葉道路)	4地点	平成16年1月27日~28日

(2) 分析方法

ア 試料採取

試料は内面を不活性化処理した6リットルのステンレス製容器（以下キャニスターという）を用いて採取した。キャニスターは実験室であらかじめ真空にし、試料採取時には流量制御装置（マスフローコントローラー）を装着して用いた。大気試料は約3.0ml/minで24時間連続で採取した。

イ 試料の分析

大気試料を採取したキャニスターは実験室に持ち帰った後、ゼロガス（住友精化製VOCフリーN₂ガス）を用いて約2倍に希釈した。その後、試料濃縮装置（Entech社製：Entech-7000）を用いて大気試料を濃縮し、GC/MS（Agilent製：HP6890/5972A）に導入して同定・定量を行った。試料濃縮条件およびGC/MSの分析条件を表2に示した。定量に用いた標準ガスは市販の光化学オゾン前駆物質測定用ガス（PAMs58成分Mix、各成分1ppm：高千穂化学製）をゼロガスを用いてキャニスターに希釈し、表3に示した52成分について測定を行った。

表 2 試料濃縮およびGC/MSの分析条件

濃縮装置	Entech-7000(Entech社製)
モジュール1	ガラスピーズ, -155°C(Trap 150ml/min) →20°C(Desorb)
モジュール2	Tenax TA, -15°C(Trap 20ml/min) →180°C(Desorb)
モジュール3	溶融シリカキャピラリーカラム, -160°C(Trap キャリアーガス流量)→80°C(Desorb)
GC/MS	Agilent社製 6890GC-5972A MSD
カラム	GL Science社製 AQUATIC 長さ60m × 内径0.32mm × 膜厚1.4 μm
カラム温度	40°C(4min)-5°C/min-140°C -15°C/min-220°C(5min)
キャリアーガス	He 1.0ml/min
試料注入法	パルスドスプリットレス 15psi(1min)
MS測定モード	SIM測定

表 4 過去の大気中炭化水素濃度の測定結果

	(μg/m ³)			
	一般環境	道路沿道	一般環境	一般環境
	1978~1979 ³⁾	1978~1979 ³⁾	1989~1992 ⁶⁾	1991~1992 ⁸⁾
イソブタン	6.0~14	24	2.3~6.2	
n-ブタン	17~38	73	3.6~9.7	
n-ペンタン	7.8~25	60	2.1~5.5	
n-ヘキサン	6.0~16	33	1.4~13	
ベンゼン			2.9~11	4.2~4.9
トルエン	31~160	440	10~41	27~33
エチルベンゼン	3.9~14	38	2.5~22	5.7~7.9
m+p-キシレン	10~26	77	4.1~26	8.4~12
o-キシレン	3.9~10	61	1.8~7.7	2.5~3.8
m+p-エチルトルエン	2.2~12	27	1.1~11	

3 結果と考察

(1) 定点モニタリング調査結果

ア 炭化水素濃度の年平均値

国設東京局、八幡山局における炭化水素濃度の年平均濃度 (n=12) および各成分の年平均値のベンゼンに対する比率 (ベンゼン比) を表3に示した。本調査の結果ではベンゼンの年平均濃度が一般局である国設東京局で2.5 μg/m³、自排局である八幡山局で4.6 μg/m³であった。東京都の平成15年度のベンゼンの平均値は一般局でベンゼンが2.4 μg/m³、自排局で3.2 μg/m³であり¹³⁾、自排局では本調査がやや高い値を示すもののほぼ同レベルの濃度を示しているといえる。

年平均濃度は非常に濃度の低いβ-ピネン以外は全ての成分で国設東京局に比べ八幡山局の方が高く、平均すると国設東京局に対する八幡山局の濃度は約1.9であった。八幡山局で常に大気中濃度が高いことから、これらの成分が自動車排ガスの影響を受けていることが伺える。

表4に過去に行われた都市域での炭化水素濃度の調査結果をまとめた。一般環境のデータと比較すると、イソブタンやブタンは1990年前後と比較して本調査の方が高い値であった。トルエンは1990年前後の値と同様の濃度レベルであり、ベンゼン、エチルベンゼン、キシレン類については現在は1990年頃の1/2以下の値であることがわかる。このように、本調査結果から大気中炭化水素濃度は現在と過去で大きく異なる成分もあり、またその組成も異なってきたことが明らかになった。

イ 各炭化水素濃度のベンゼンに対する比率

表3に各炭化水素濃度のベンゼン濃度に対する比を示した。ベンゼンは平成9年から始まった有害大気汚染物質モニタリング調査の対象物質であり全国的なデータの蓄積があること、オゾン生成能が低く²⁾大気中での反応が起こりにくいこと、PRTR データから東京都ではベンゼンは90%以上が移動体 (自動車等の移動発生源) からの排出と推定され¹⁴⁾、固定発生源の濃度変動の影響を受けにくいことからこれを基準とした比を炭化水素組成の評価に用いた。

この結果、ベンゼン比は国設東京局と八幡山局で類似の値になった。これは両局とも同一の排出源の影響を受けていることが原因であると考えられる。自排局である八幡山局は自動車排出ガスの組成の影響を受けていることが予想される。しかし、国設東京局でも同様のベンゼン比となっていることから一般局でも自動車排ガスの影響が大きいことが考えられる。

一方、国設東京局と八幡山局でベンゼン比が大きく異なる6数成分 (表中にイタリックで表示) については自動車排出ガスとは別の固定発生源の影響が大気中濃度に現れていることが考えられる。そこで、PRTR データが整備されている2成分について見てみると¹⁴⁾、都内の届出排出量がトルエンでは1717 t、エチルベンゼンでは94 tと推計され、移動体からの都内の排出量はトルエンで2342 t、エチルベンゼンで458 tと推計されている。前述したようにベンゼン等はほとんどが移動体からの排出とされているのに比べ、これらの成分は固定発生源からの排出が大気中濃

表3 炭化水素類の年平均濃度とベンゼン比

(n=12)

	濃度(μg/m ³)				ベンゼン比				
	国設東京局		八幡山局		国設東京局		八幡山局		
	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差	
飽和炭化水素									
1	イソブタン	7.1	2.8	9.6	4.7	<u>2.9</u>	0.63	<u>2.0</u>	0.46
2	ブタン	13	5.7	18	8.6	<u>5.3</u>	1.4	<u>3.7</u>	0.95
3	イソペンタン	7.17	2.76	14	8.8	3.0	0.80	2.9	1.0
4	n-ペンタン	4.6	2.6	7.4	4.5	1.8	0.61	1.5	0.49
5	シクロペンタン	0.30	0.10	0.52	0.22	0.13	0.04	0.11	0.03
6	2,2-ジメチルブタン	0.37	0.11	0.80	0.44	0.16	0.05	0.17	0.05
7	2-メチルペンタン +2,3-ジメチルブタン	3.7	1.4	7.5	3.5	1.5	0.31	1.6	0.28
8	3-メチルペンタン	1.7	0.56	3.3	1.5	0.71	0.17	0.71	0.13
9	n-ヘキサン	2.5	1.1	3.9	1.9	1.0	0.19	0.81	0.13
10	メチルシクロペンタン	0.79	0.28	1.5	0.65	0.33	0.08	0.33	0.05
11	シクロヘキサン	0.86	0.45	1.0	0.45	<u>0.34</u>	0.11	<u>0.21</u>	0.05
12	2,4-ジメチルペンタン	0.17	0.05	0.35	0.16	0.07	0.04	0.08	0.02
13	2-メチルヘキサン	0.65	0.18	1.42	0.48	0.28	0.10	0.31	0.06
14	2,3-ジメチルペンタン	0.29	0.08	0.65	0.24	0.13	0.06	0.14	0.02
15	3-メチルヘキサン	0.75	0.21	1.7	0.59	0.32	0.10	0.36	0.06
16	n-ヘプタン	0.83	0.34	1.4	0.52	0.35	0.10	0.30	0.04
17	メチルシクロヘキサン	0.57	0.26	0.83	0.26	0.24	0.10	0.19	0.05
18	2,2,4-トリメチルペンタン	0.31	0.09	0.82	0.34	0.14	0.06	0.18	0.05
19	2,3,4-トリメチルペンタン	0.15	0.06	0.36	0.14	0.07	0.05	0.08	0.02
20	2-メチルヘプタン	0.24	0.08	0.53	0.18	0.11	0.05	0.12	0.02
21	3-メチルヘプタン	0.28	0.10	0.58	0.19	0.12	0.06	0.13	0.03
22	オクタン	0.31	0.11	0.49	0.12	0.14	0.06	0.11	0.02
23	ノナン	0.83	0.32	1.2	0.39	0.36	0.13	0.27	0.06
24	デカン	1.8	0.66	2.5	1.0	<u>0.78</u>	0.29	<u>0.53</u>	0.17
25	ウンデカン	1.1	0.51	1.8	0.84	0.49	0.24	0.38	0.15
不飽和炭化水素									
26	プロピレン	5.3	4.6	7.7	5.7	1.9	0.69	1.5	0.53
27	1-ブテン	2.3	1.0	5.1	2.5	0.94	0.18	1.1	0.24
28	1,3-ブタジエン	0.32	0.18	0.86	0.33	0.12	0.03	0.19	0.04
29	トランス-2-ブテン	0.65	0.29	1.7	1.3	0.27	0.09	0.35	0.15
30	シス-2-ブタン	0.64	0.31	1.5	1.1	0.26	0.08	0.31	0.13
31	1-ペンテン	0.32	0.12	0.74	0.40	0.14	0.04	0.16	0.05
32	トランス-2-ペンテン	0.41	0.16	1.2	0.70	0.18	0.06	0.25	0.09
33	シス-2-ペンテン	0.24	0.09	0.67	0.40	0.11	0.04	0.14	0.05
34	2-メチル-1,3-ブタジエン	0.37	0.24	0.66	0.33	0.16	0.12	0.14	0.05
35	2-メチル-1-ペンテン	0.18	0.06	0.44	0.20	0.08	0.03	0.09	0.03
36	α-ピネン	0.48	0.30	0.74	0.44	0.19	0.07	0.16	0.09
37	β-ピネン	0.17	0.17	0.15	0.09	0.07	0.05	0.03	0.01
芳香族炭化水素									
38	ベンゼン	2.5	1.2	4.6	1.6	1.0	—	1.0	—
39	トルエン	21	13	29	12	<u>8.5</u>	3.7	<u>6.4</u>	2.1
40	エチルベンゼン	4.1	2.1	5.7	2.4	<u>1.7</u>	0.44	<u>1.2</u>	0.43
41	m+p-キシレン	5.2	2.6	10	4.0	2.1	0.62	2.1	0.67
42	o-キシレン	1.9	0.89	3.7	1.5	0.80	0.21	0.79	0.21
43	スチレン	0.45	0.24	0.75	0.34	0.18	0.07	0.16	0.05
44	イソプロピルベンゼン	0.31	0.35	0.42	0.43	0.11	0.06	0.08	0.04
45	n-プロピルベンゼン	0.47	0.20	0.91	0.39	0.20	0.07	0.19	0.05
46	m+p-エチルトルエン	2.4	1.0	5.1	2.4	1.0	0.31	1.1	0.32
47	1,3,5-トリメチルベンゼン	0.71	0.32	1.5	0.71	0.30	0.11	0.33	0.10
48	o-エチルトルエン	0.70	0.29	1.4	0.66	0.29	0.10	0.30	0.09
49	1,2,4-トリメチルベンゼン	3.0	1.5	6.4	3.2	1.2	0.41	1.3	0.48
50	1,2,3-トリメチルベンゼン	0.82	0.40	1.7	0.87	0.34	0.14	0.36	0.13
51	m-ジエチルベンゼン	0.26	0.13	0.54	0.31	0.11	0.07	0.13	0.11
52	p-ジエチルベンゼン	0.66	0.33	1.5	0.81	0.28	0.12	0.32	0.14

度に現れていることが、PRTRデータから裏付けられた。

同様にベンゼン比が異なっているイソブタンやブタンについても固定発生源の影響が予想されるが、これらの成分はPRTRの対象物質ではなく排出量を把握することは困難である。しかし、ベンゼン比を把握していくことにより、排出量データが未整備の成分についても固定発生源の大気中濃度に与える影響を推計できる可能性が示されたといえる。

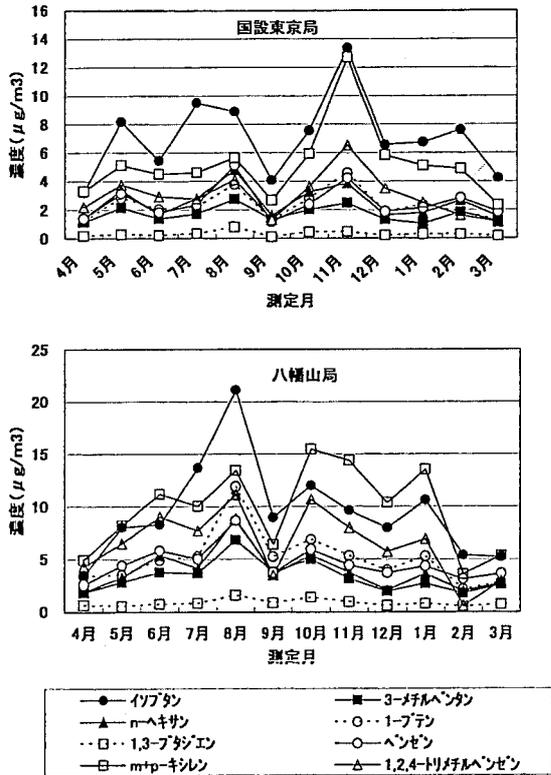


図1 炭化水素成分の月別濃度変動

ウ 濃度とベンゼン比の月別変動

図1に国設東京局および八幡山局における主な炭化水素類の月別濃度変動を示した。年間の濃度変動を見ると、国設東京局では11月、八幡山局では8月に最高濃度を示し、冬期から春期にかけて低濃度の傾向が見られた。

図2にベンゼン比の月別推移を示した。ベンゼン比の年平均が国設東京局と八幡山局でほぼ同様の値を示した3-メチルペンタン、2-メチルヘキサン、ヘプタンは、各月の推移も両局で類似していることがわかる。一方、国設東京局のベンゼン比の方が高い値を示したイソブタン、ブタンは、月別の変動も国設東京局の方

がやや大きい傾向が見られた。以上のように月別推移からもこれらの成分は一般局では自動車以外の発生源の影響を受けた変動パターンを示しており、ベンゼン比によって工場等の固定発生源の影響を受ける成分を検索できる可能性が示された。

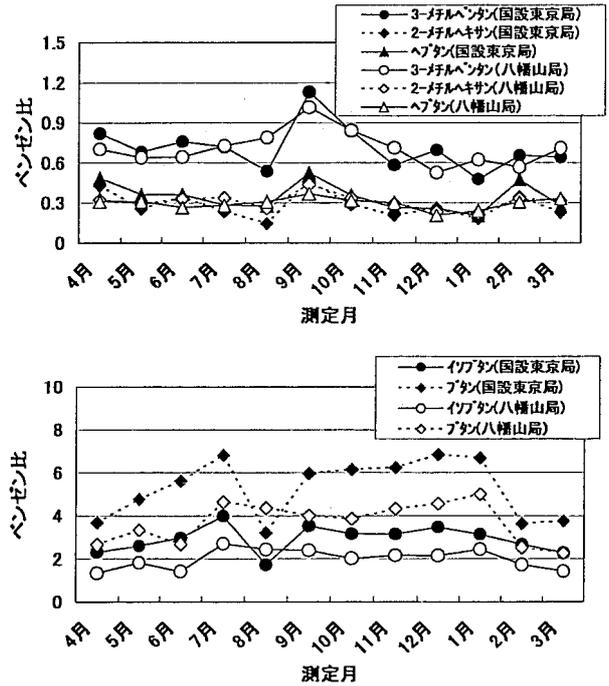


図2 炭化水素成分のベンゼン比の月別推移

(2) 道路沿道調査

ア 道路沿道における濃度の減衰と風向の関係

図3に道路沿道調査の測定地点とその風向強度を示した。風向強度は各々の測定地点近傍の3つの常時監視測定局（大坂橋については2局）における調査日当日の風速データ（1時間値）を風向別に積算し、調査時期における当該地域の平均的な値を算出した。また、図4に飽和炭化水素、不飽和炭化水素、芳香族炭化水素のそれぞれ代表的な1成分について各地点での濃度と道路沿道からの距離の関係について示した。この結果、道路沿道ではほとんどの地点で後背地に比べ炭化水素濃度が高くなっており、自動車排出ガスの影響を受けていることが示された。

風向強度と濃度の減少割合との関係を見てみると、道路から後背地側に向けた明確な傾向は見られなかった。大森東、大和田町は2回の測定を行っており、測定時期によって風向が逆になっているにもかかわらず、2回の測定ともほぼ同様の減少傾向を示した。本

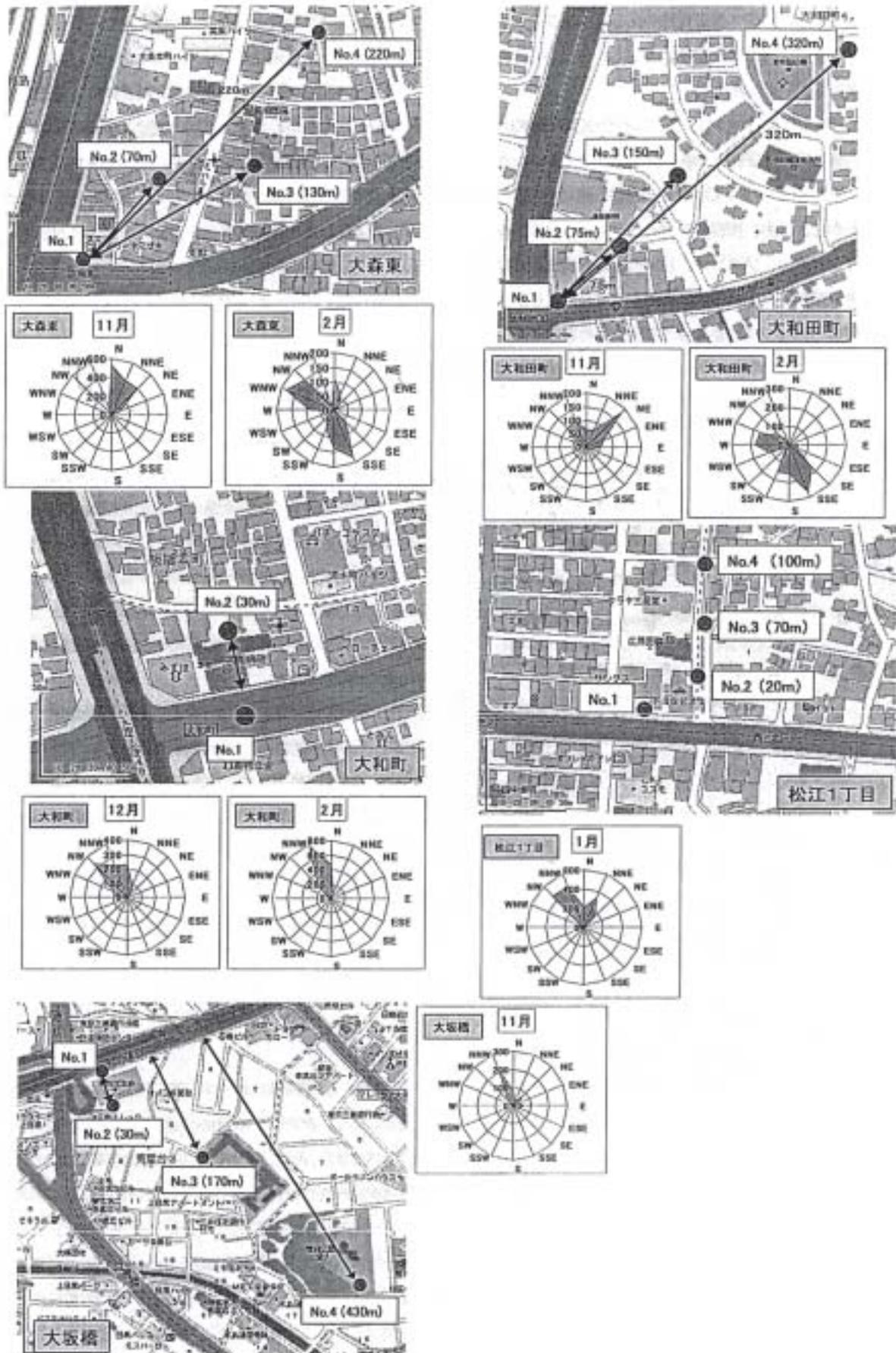


図3 道路沿道調査の調査地点と風向強度

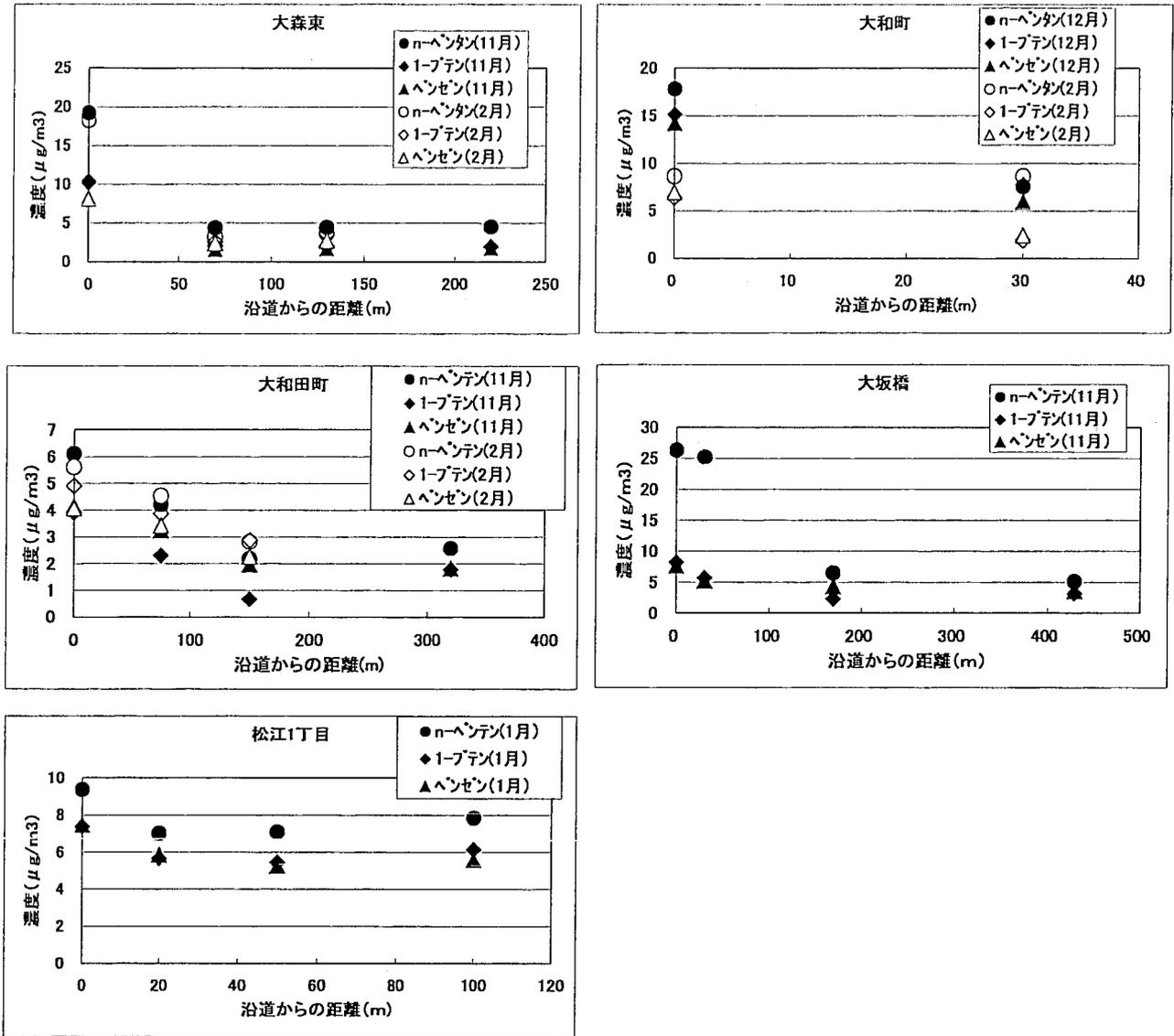


図4 道路沿道および後背地における炭化水素成分の濃度

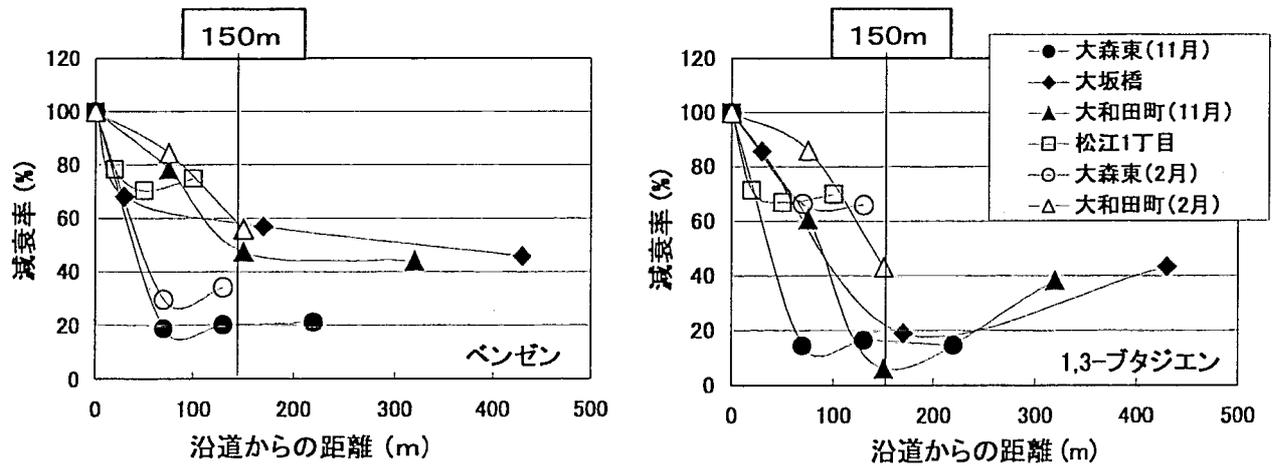


図5 道路沿道における炭化水素の減衰率

調査結果では、道路沿道から後背地にかけての炭化水素成分の濃度減衰の因子としては風向風速の影響は見られず、基本的には沿道で発生した炭化水素が一定速度の拡散によって減衰していく現象が観察された。

イ 道路沿道における濃度の減衰率

図5に道路沿道から後背地にかけてのベンゼンと1,3-ブタジエンの減衰率を示した。図では各測定地点の沿道地点を100とした後背地の濃度割合を示した。減衰率は同じ距離でも測定地点によって異なる傾向が示されている。また、ベンゼンに比べ1,3-ブタジエンは減衰率がやや大きい傾向が見られるが、地点による減衰率の差の方が大きく、炭化水素類の道路沿道での挙動は成分よりも測定地点毎の地形や建造物の配置状況等により大きく影響されることが考えられる。しかし、いずれの地点においても道路沿道で高濃度の炭化水素は沿道から一定距離を離れるとほぼ一定の濃度になる傾向が見られ、その距離は最大で150mと推測された。

図6に道路沿道調査で測定した全ての地点について、飽和炭化水素、不飽和炭化水素、芳香族炭化水素別に合計した濃度の沿道からの減衰率を示した。大気中でのオゾン生成能等の反応性は物質群によって異なり、一般的には不飽和炭化水素はオゾン生成能が高いとされている。しかし、図4の結果からは物質群による減衰率の差は明確には見られなかった。測定期間が秋期から冬期にかけてであり、光化学反応が起こりにくかったことも原因と思われるが、炭化水素類の減衰傾向は成分によらず拡散効果の影響が大きいことがこの結果からも示唆された。

4 おわりに

一般環境、道路沿道において年間を通じたモニタリングを行うことにより、都市域での炭化水素濃度、組成の現状を把握することができた。近年、GC/MSによる炭化水素の測定が普及し、炭化水素成分を炭素数ごとではなく異性体別に詳細に把握できたことにより炭化水素対策の基礎情報が得られたと考える。本調査では成分ごとの炭化水素調査を一般環境、道路沿道で年間を通じて行うことにより、多くの成分が自動車排出ガスの影響を受けていることが示された。今後も、光化学オキシダント対策やSPM対策を進める上では、詳細な炭化水素濃度のモニタリングを行っていく必要

があろう。

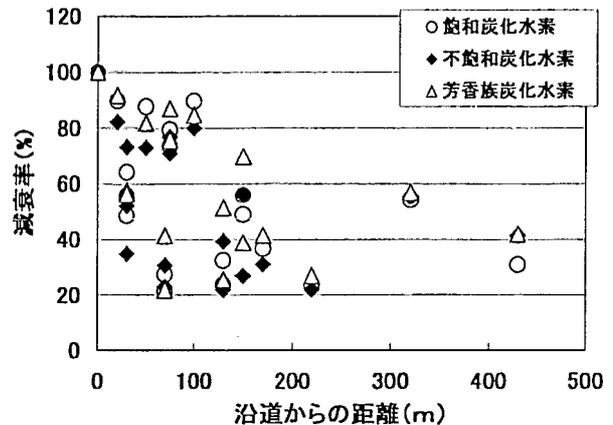


図6 炭化水素の物質群別の減衰率

本調査では秋期～冬期において道路沿道調査を実施したが、今後は光化学反応を加味し、夏期においても道路沿道での濃度分布を把握し、光化学反応が道路沿道の炭化水素濃度に与える影響を評価していく事も必要である。また、本調査からも一部の成分では固定発生源の影響を受けていることが示唆され、今後は、固定発生源周辺での炭化水素濃度の把握することにより、PRTRデータとの整合性を確認し、総合的なVOC対策を進めていくことが重要である。

引用文献

- 1) 東京都：東京都環境白書2004, pp52 (2004)
- 2) USEPA：Proposed amendments to the tables of maximum incremental reactivity (MIR) values
- 3) 泉川碩雄ら：大気中の炭化水素組成について, 東京都環境科学研究所年報, pp69-75 (1981)
- 4) 早福正孝ら：東京湾周辺における気流・汚染物質調査－炭化水素成分(Ⅱ)－, 東京都環境科学研究所年報, pp20-30 (1986)
- 5) 早福正孝ら：冬季高濃度大気汚染時の上空の炭化水素成分, 東京都環境科学研究所年報, pp54-61 (1991-2)
- 6) 東京都環境科学研究所：化学物質による環境汚染, 平成6年3月
- 7) 才木義夫ら：低層大気中における非メタン炭化水素の組成と光化学活性, 大気汚染学会誌, 20(3), pp179-187 (1985)

- 8) 浦野紘平ら：有機ハロゲン化合物および芳香族炭化水素化合物による都市大気汚染, 大気汚染学会誌, 27(5), 227-236 (1992)
- 9) 中央環境審議会：揮発性化合物 (VOC) の排出抑制のあり方について, 平成16年2月3日
- 10) 東京都建設局：活力ある首都東京の創造～道路整備の果たす役割～, pp3 (2000)
- 11) 星純也ら：自動車トンネルを利用した排出ガス調査 (Ⅲ), 東京都環境科学研究所年報, pp.12-19 (2002)
- 12) 桜井健郎ら：高速道路トンネル交通車両からの揮発性有機化合物の排出係数, 大気環境学会誌, 37(1), pp.47-74(2002)
- 13) 東京都環境局報道発表資料：
<http://www.metro.tokyo.jp/INET/CHOUSA/2004/08/60e8c200.htm>, 平成15年8月12日
- 14) 環境省報道発表資料および経済産業省報道発表資料：
<http://www.env.go.jp/chemi/prtr/4/4index.html>,
http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/kouhyo.htm, 平成16年3月29日