

[技術資料]

NASN における大気粒子状物質中の炭素成分濃度

Measurement of atmospheric carbonaceous species in NASN

根津豊彦* 坂本和彦** 小澤竹二郎** 君島克憲**

広田祐二** 渡辺みゆき** 奥山正喜**

Toyohiko NEZU, Kazuhiko SAKAMOTO, Takejiro OZAWA, Katsunori KIMIJIMA,
Yuji HIROTA, Miyuki WATANABE and Masaki OKUYAMA

1. はじめに

炭素成分は、一般に大気粒子状物質の主要構成成分である。元素状炭素はいわゆる化石燃料の燃焼に伴う発生が支配的であり、化学的に不活性で大気中の輸送過程に於いても変化しない。主な発生源としては、自動車排気特にディーゼル車の排気が重要であり、物質流通機構の変化に伴うトラック輸送の増大は、ディーゼル車による元素状炭素の排出増をもたらすものと懸念され、炭素の測定は、それらの指標成分として注目されている。

環境大気中の炭素粒子は、元素状・有機炭素の両者ともに光散乱係数の最大粒径に空気力学的平均中央径を持ち、視程減少の主要原因物質である。特に元素状炭素は黒色であるために光吸収も同時に行い視程減少以外に下層大気のバランスを崩し、気象変化を引き起こす可能性もある¹⁾。

また燃焼起源の炭素粒子の存在は SO_2 から SO_4^{2-} への変換に重要な関与をしていることも報告され²⁾、炭素化合物自体の環境に対する影響も重要である。

有機炭素類については、その発生源からみた場合種々の発生源から直接粒子状物質として排出される一次発生と、気体として放出された前駆体物質が大気中で変質し二次的に粒子化する二次粒子が存在する。光化学スモッグ発生時には、二次生成粒子の重量濃度が著しく増加す

ることが知られており、同様に二次生成により発生すると考えられる硫酸イオン、硝酸イオン等との関係について解析することにより、その挙動について重要な情報が得られるものと考えられることから、本報告においては、大気ふんじん試料を用いた、元素状炭素及び有機炭素類の分別定量と他成分との関係についての考察を行った。

2. 実験

2.1 試料

国設大気測定網 (NASN) で昭和61年度にハイボリウムエアサンプラーで採取されたろ紙を分析試料として用いた。本試料は、日本全国に配置された大気汚染測定所15地点、環境大気測定所8地点の合計23地点(図-1)

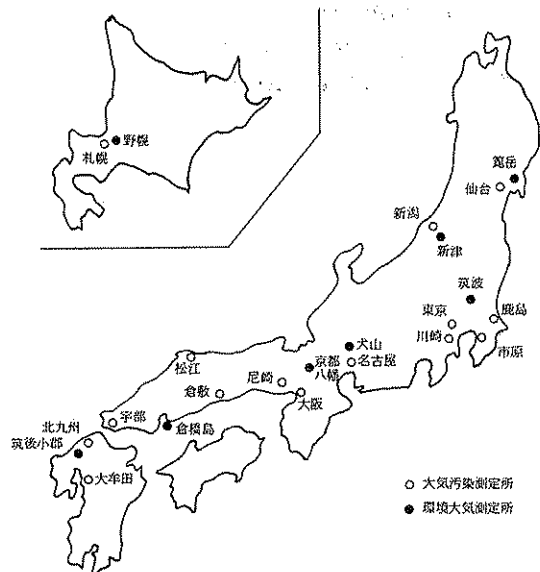


図-1 国設大気測定網採取地点

* 東日本支局環境科学部 Department of Environmental Science, East Branch, Japan Environmental Sanitation Center

埼玉大学大学院理工学研究科 Graduate School of Science and Engineering, Saitama University

** 埼玉大学工学部 Department of Environmental Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University

において毎月1回第3木曜日に24時間採取されたもので、使用したろ紙は、パールフレックスティッシュコルツ2500 QAST, 8 × 10 inchである。

2.2 炭素成分

2.2.1 装置

炭素成分の分析には図-2に示した熱分離式炭素成分分析装置を使用した³⁾。装置は温度コントロールの為の熱電対付き試料ホルダー・2台の電気炉・キャリアーガス流路・酸化触媒・検出器から構成されている。

本報告においては、窒素気流中600℃以下で揮発・分解される炭素種を有機炭素(Cao)、残存成分で850℃の燃焼炉で窒素-酸素気流中で燃焼する炭素種を元素状炭素(Cae)と定義して測定を行った。

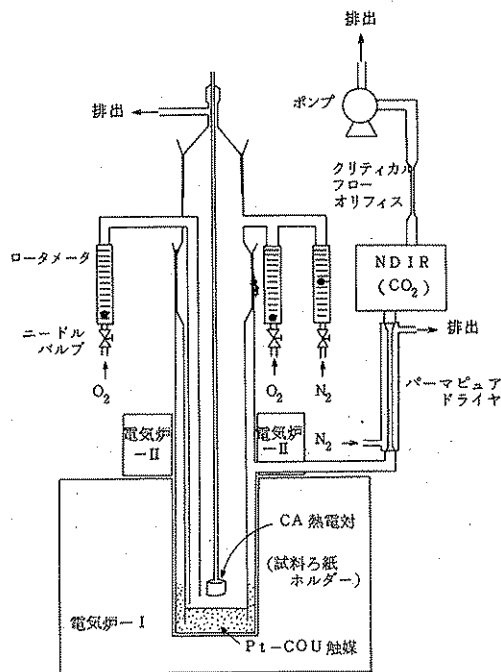


図-2 熱分離式炭素成分分析装置

測定は、窒素ガスのみが流れ、600℃に制御した炉(電気炉-I)中に、試料を挿入して有機炭素成分を追い出しPt-CuO触媒と酸素によって完全に酸化して生成された二酸化炭素を検出(検出器:非分散赤外線二酸化炭素分析計 NDIR-CO₂計 富士電機製 ZAL DBZ-511-10型)することにより、有機炭素成分の測定を行った。

次に試料ホルダーを降ろして窒素酸素混合気流中850℃に制御された電気炉に導入し、同様にして元素

状炭素の測定を行った。

ハイボリウムエアサンプラーによって採取した全浮遊粒子状物質の分析には、試料ろ紙から数枚の5mmφの試料ろ紙を打ち抜いて使用した。

2.2.2 キャリブレーション

NDIR-CO₂計のキャリブレーションはCO₂標準ガス(高千穂化学工業製, N₂バランス)を用いて行った。またPt-CuO触媒の酸化効率をCH₄標準ガス(高千穂化学工業製, N₂バランス)を用いて行った。

2.3 硫酸イオン、硝酸イオン

2.3.1 試料の調製

試料ろ紙の1/12 (0.75 × 7 inch) に水を加えて3時間加熱抽出し、冷却後抽出液をろ過(Toyo No.6)した後に定容(100 ml)とした。

2.3.2 分析方法⁴⁾

硫酸イオンの分析は、比濁法により、硝酸イオンの分析は、2,4キシレノール比色法によって行った。

2.4 ベンゼン可溶性物質

試料ろ紙の1/6 (1.5 × 7 inch) を円筒ろ紙(Toyo No.84)に入れ、あらかじめ秤量したフラスコにベンゼン30mlを加え、ソックスレー抽出器で8時間抽出を行った。この抽出液中のベンゼンを揮発させた後60℃に加熱放冷し、恒量となったのちに秤量した。操作前後のフラスコの重量差よりベンゼン可溶性物質量を求めた。

3. 結果と考察

3.1 炭素成分の濃度分布と総粒子状物質(TSP)中に占めるその割合

昭和61年度に全国23地点において毎月一回採取された浮遊粉じん試料中の有機炭素(Cao)、元素状炭素(Cae)総炭素(Ct)、ベンゼン抽出物(BSM)、硫酸イオン(SO₄²⁻)、硝酸イオン(NO₃⁻)の年平均濃度とTSP中に占めるそれぞれの成分の割合を表-1に示す。

CtはTSP中の主要成分となっており、11.7~21.2%(平均16.2%)を占めていた。

TSP中に占める主要成分の割合をみると、Caeは一般に大都市のような汚染地域に近いほど高いのに対してその他の成分では非汚染地域ほど高い傾向がみられた。

Caeは完全な一次排出粒子であり、二次生成粒子が主要成分であるかあるいは、かなりの割合が二次生成と考えられるCao, SO₄²⁻, NO₃⁻について、Caeに対する割合を調べた。その結果を表-2にまとめたが、松江測定所のデータを除けば、すべての地域でこの値は大気汚染測定

局に比べて環境大気測定局の方が大きな値となっていた。これらは環境大気測定局の位置する非汚染地域は大発生

表-1 TSP 及び TSP 中の主要成分の大気濃度と TSP 中の割合 (昭和61年度)

測定局	大気中濃度* ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						TSP**
	Cao	Cae	Ct	BEM**	SO ₄ ²⁻ **	NO ₃ ⁻ **	
札幌	4.5	10.0	14.4	4.4	5.4	2.3	85
	(5.3)	(11.8)	(16.9)	(5.2)	(6.4)	(2.7)	
野幌	1.5	2.9	4.3	1.3	4.2	1.6	34
	(4.4)	(8.5)	(12.6)	(3.8)	(12.4)	(4.7)	
新潟	3.2	6.0	9.1	6.3	6.5	2.2	57
	(5.6)	(10.5)	(16.0)	(11.1)	(11.4)	(3.9)	
新津	2.0	2.9	4.9	2.6	4.2	1.3	31
	(6.5)	(9.4)	(15.8)	(8.4)	(13.5)	(4.2)	
仙台	3.7	7.8	11.5	4.1	5.7	3.0	77
	(4.8)	(10.1)	(14.9)	(5.3)	(7.4)	(3.9)	
宮城	1.5	2.1	3.5	2.5	2.9	1.4	26
	(5.8)	(8.1)	(16.7)	(9.6)	(11.1)	(5.4)	
鹿島	3.7	7.7	11.4	4.0	6.2	3.7	75
	(4.9)	(10.3)	(15.2)	(5.3)	(8.3)	(4.9)	
市原	4.2	9.2	13.4	7.1	6.9	4.2	63
	(6.7)	(14.6)	(21.2)	(11.3)	(11.0)	(6.7)	
東京	7.2	18.7	25.9	14.8	10.4	8.5	146
	(4.9)	(12.8)	(17.7)	(10.1)	(7.1)	(5.8)	
川崎	6.6	17.8	24.4	10.6	9.9	9.2	117
	(5.6)	(15.2)	(20.9)	(9.1)	(8.4)	(7.9)	
筑波	3.3	4.9	8.2	4.1	5.2	4.1	43
	(7.7)	(11.4)	(19.1)	(9.5)	(12.1)	(9.5)	
名古屋	4.4	8.5	12.9	5.5	7.8	3.9	68
	(6.5)	(12.5)	(19.0)	(8.1)	(11.5)	(5.7)	
犬山	1.8	4.7	6.5	3.4	7.1	2.7	45
	(4.0)	(10.4)	(14.4)	(7.6)	(15.8)	(6.0)	
大塚	4.8	12.4	17.2	11.5	9.6	5.7	92
	(5.2)	(13.5)	(18.7)	(12.5)	(10.4)	(6.2)	
尼崎	2.9	9.8	12.7	6.6	9.7	4.5	81
	(3.6)	(12.1)	(15.7)	(8.1)	(12.0)	(5.6)	
京都八幡	3.0	5.8	8.9	5.7	8.4	3.4	60
	(5.0)	(9.7)	(14.8)	(9.5)	(14.0)	(5.7)	
倉敷	3.9	7.2	11.1	6.5	9.3	4.0	62
	(6.3)	(11.6)	(17.9)	(10.5)	(15.0)	(6.5)	
松江	2.3	2.8	5.1	5.7	6.9	1.9	38
	(6.1)	(7.4)	(13.4)	(15.0)	(18.2)	(5.0)	
宇部	2.5	6.4	8.9	9.5	9.8	3.2	74
	(3.4)	(8.6)	(12.0)	(12.8)	(13.2)	(4.3)	
倉橋島	2.4	3.8	6.1	4.1	9.6	4.2	52
	(4.6)	(7.3)	(11.7)	(7.9)	(18.5)	(8.1)	
北九州	3.4	8.8	12.5	3.9	8.9	3.9	75
	(4.5)	(11.7)	(16.7)	(5.2)	(11.9)	(5.2)	
大牟田	3.9	8.2	12.1	5.7	9.5	3.5	76
	(5.1)	(10.8)	(15.9)	(7.5)	(12.5)	(4.6)	
筑後小郡	3.1	5.1	8.2	5.0	7.8	3.1	53
	(5.8)	(9.6)	(15.5)	(9.4)	(14.7)	(5.8)	

* 毎月1回測定 of 12 試料の平均値 括弧内の数値は TSP 中の含有率 (%)

** 日本環境衛生センター：昭和61年度 NASN 浮遊じんじんおよび浮遊粒子状物質分析結果報告書

表-2 TSP 中の主要成分の Cae に対する割合 (昭和61年度)

測定局	X / C a e			
	X = Cao	BEM**	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻
札幌	0.45	0.31	0.54	0.23
	0.52	0.31	1.45	0.55
新潟	0.54	0.74	1.08	0.37
	0.69	0.63	1.45	0.45
仙台	0.46	0.37	0.73	0.38
	0.71	0.83	1.38	0.67
鹿島	0.48	0.36	0.80	0.48
	0.46	0.54	0.75	0.45
市原	0.39	0.55	0.56	0.45
	0.37	0.42	0.56	0.52
川崎	0.67	0.59	1.06	0.84
	0.52	0.45	0.92	0.46
名古	0.38	0.51	1.51	0.57
	0.39	0.65	0.77	0.46
大塚	0.30	0.47	0.99	0.46
	0.52	0.69	1.45	0.59
京都八幡	0.54	0.63	1.29	0.56
	0.82	1.43	2.46	0.68
倉敷	0.39	1.04	1.53	0.50
	0.63	0.76	2.53	1.11
北九州	0.39	0.44	1.01	0.44
	0.48	0.70	1.16	0.43
大牟田	0.61	0.98	1.53	0.61

* 毎月1回測定 of 12 試料の平均値から算出

** BEM 中の炭素濃度 / Cae
BEM の炭素含有率を 70% とした。

源の存在する大気汚染測定局を含む地域よりも二次生成の寄与が高いことを示唆しているのかもしれない。全測定局の Cao, Cae, SO₄²⁻, NO₃⁻ の濃度をその濃度が低い順にまとめて図-3 に示した。それぞれの全測定局の平均濃度は、Cae が 7.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、Cao が 3.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、SO₄²⁻ が 7.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、NO₃⁻ が 3.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。この中で最も濃度差の大きいものが Cae であり最も濃度差の小さいものが SO₄²⁻ であった。この原因として一次排出の Cae は発生源近傍とそうでない所ではその差が大きくなると考えられ、SO₄²⁻ では直接粒子として排出されるものは少なく、SO₂ からの二次生成によるものが大半を占め、その変換速度が遅く、かつ生成する SO₄²⁻ 粒子は微粒子であるため地域依存性が顕著に現れないことが推定される。一方、SO₄²⁻ と同様に二次生成粒子であっても NO₃⁻ は NOx からの変換速度が速いため、光化学反応性の高い汚染した大気組成を持つ大都市部ではその濃度が高く、NOx や炭化水素 (HC) の発生源の少ない山岳地域等では反応性がそれ程高くないため、その濃度差が大きくなったものと考えられる。

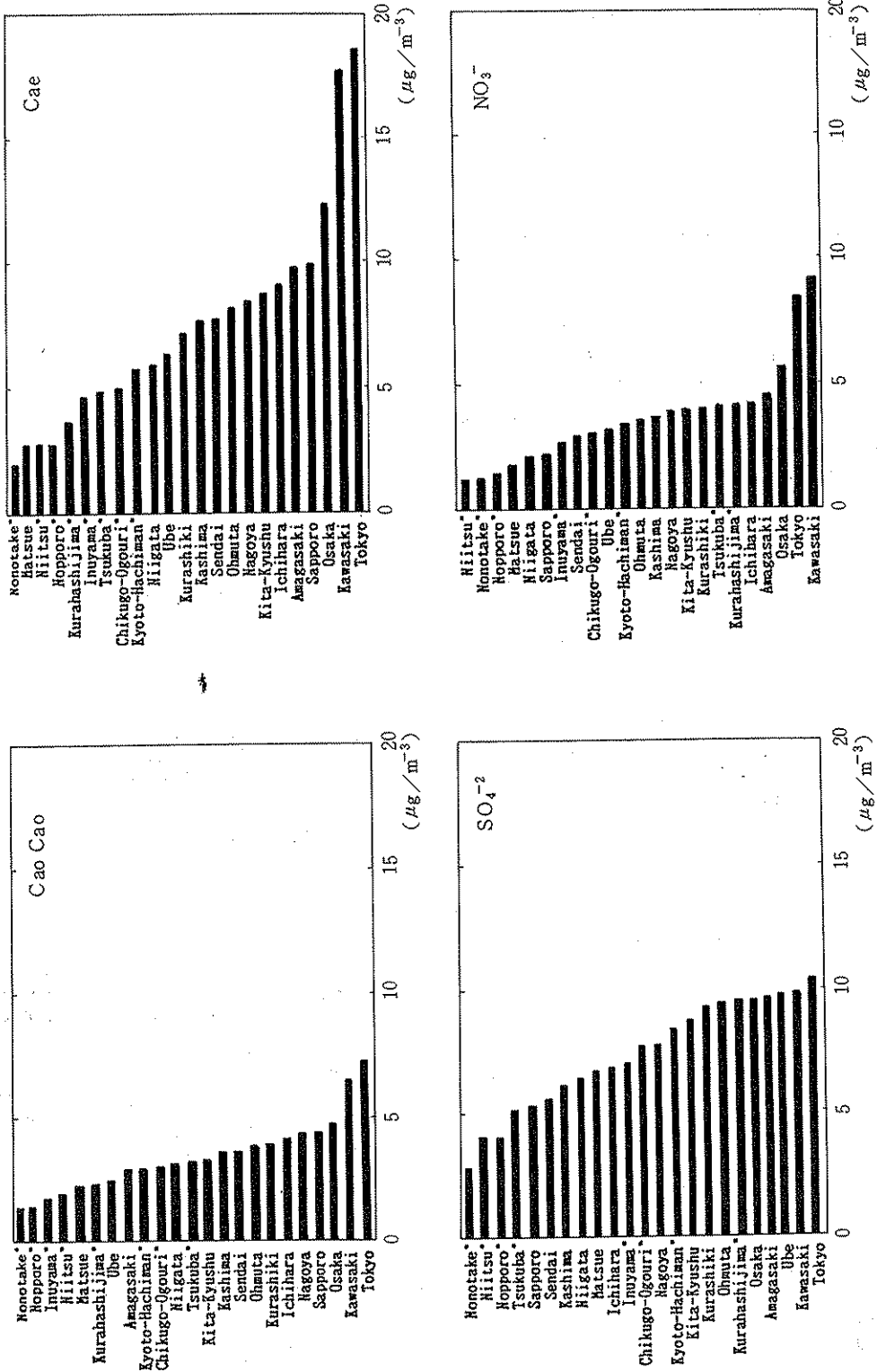


図-3 TPS中のCae, SO_4^{-2} , NO_3^- の年平均濃度 (昭和61年度)

3.2 TSP に対する Cao, Cae, SO₄²⁻, NO₃⁻ の寄与

TSP を横軸に, Cao, Cae, SO₄²⁻, NO₃⁻ それぞれを縦軸に取り, 両者間の相関を調べた。なおいずれも各測定局の年平均値を1サンプルとしたため, 全サンプル数は23である。それらの散布図を図-4に, またその回帰式の傾き, 切片, 相関係数を表-3にまとめて示した。SO₄²⁻ が他の3成分に比べてやや低い相関を示し, かつ切片も4.0 μg/m³とかなり大きい。これは, 先に図-3の解釈としてSO₄²⁻ について述べた考えとも一致する傾向である。

表-3の回帰式の傾きを比較すると, Caeの0.15は他の3成分の0.05という値の約3倍となり, Caeの濃度が高くなるにつれてTSPの濃度も増大し, CaeがTSPの濃度増大に最も大きく寄与していることがわかる。したがって, TSP濃度レベルの低減や環境基準達成率の低い浮遊粒子状物質(10 μm未満の粒子状物質)の低減にはその大部分が2 μm以下の微小粒子域に存在し人為起源であるCaeの発生源対策が最も有効であると考えられる。

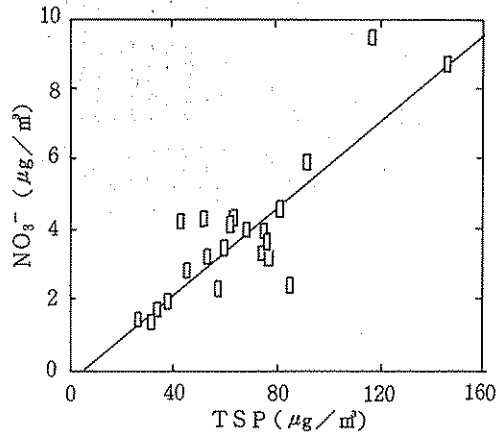
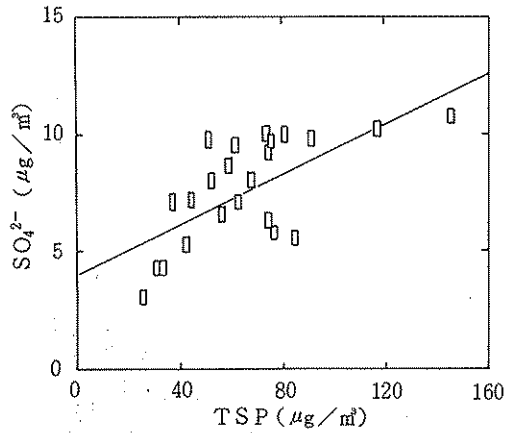
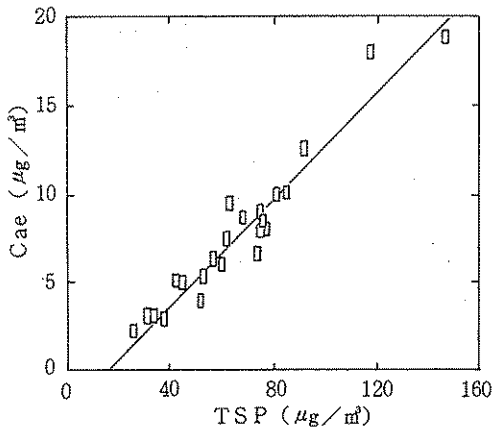
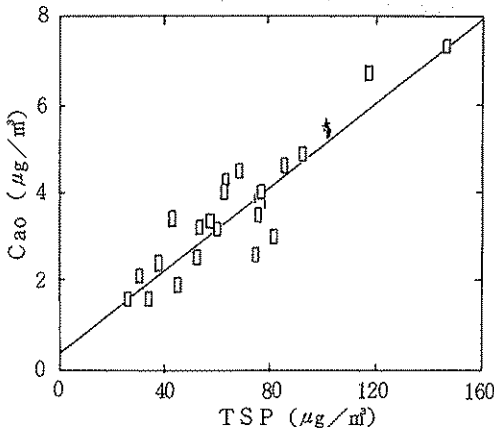


図-4 TSPに対するCao, Cae, SO₄²⁻, NO₃⁻の関係 (昭和61年度)

表-3 TSP に対する TSP 中の主要成分の関係 (昭和61年度)

成分 X	成分 Y	傾き	切片	相関係数 [*]
TSP	Cao	0.047	0.34	0.91 (23)
TSP	NO ₃ ⁻	0.06	-0.27	0.85 (23)
TSP	SO ₄ ²⁻	0.052	4.0	0.66 (23)

*) 括弧内の数値は試料数

3.3 Cae と TSP 成分との関係

Caeは化石燃料等の燃焼に伴って排出される一次粒子であり, かつ微小粒子であるために, 大気中に放出されてからもほとんど変質されることなく, 大気中における滞留時間も長い。よって化石燃料の燃焼に伴って排出さ

れるものの有効なトレーサーとなり得る可能性がある。

そこで Cae と TSP 中の主要成分である Cao, SO_4^{2-} , NO_3^- , TSP中の微量成分ではあるが、その変異原性や発癌性から注目されているベンゾ(a)ピレン(BaP)との関係を調べた。Caeを横軸に、他の成分を縦軸に取って、それらの関係を図-5に、その回帰式の傾き、切片、相関係数を表-4にまとめて示した。

Cae と Cao, BaP, NO_3^- のいずれも正の高い相関が見いだされた。Caoには炭化水素から光化学反応に伴い二次生成するものの他に未燃物質などとして一次排出される成分も多くある。またBaP等はディーゼル燃料等の燃

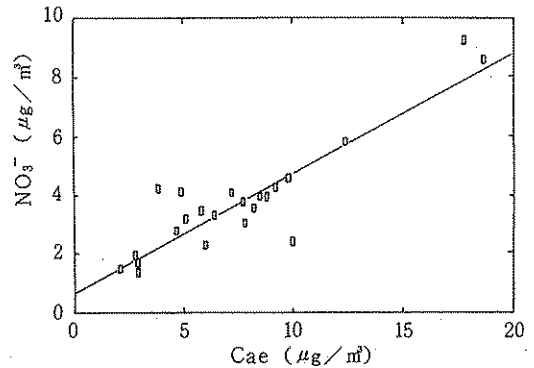
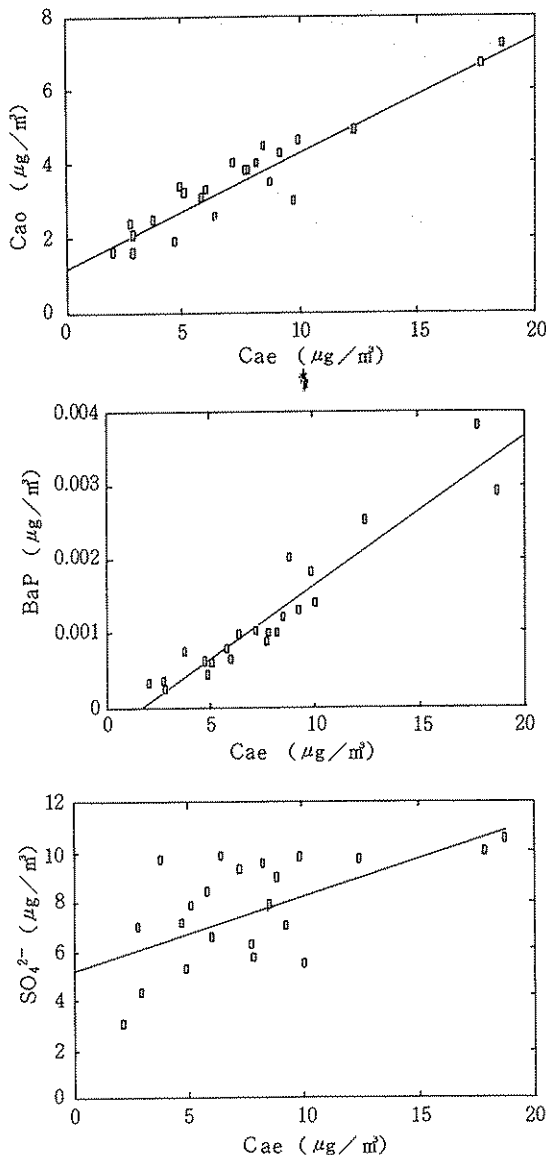


図-5 Caeに対するCao, BaP, SO_4^{2-} , NO_3^- の関係 (昭和61年度)

焼とともに一次排出され、それらはCae上に吸着して存在しているものと考えられている。したがって、Caoでも一次排出の割合が高ければ表-4の関係があっても不合理ではなく、さらにBaPの場合はCaeとの高い相関は当然ともいえる。

NO_3^- はすでに図-3の濃度の順番の説明で述べたように、二次生成ではあるが、 NO_x からの変換が SO_2 からの SO_4^{2-} への変換に比べて1桁程度速いため、発生源に比較的近い所でその濃度が高くなったために、全国的にみた場合に高い相関が見いだされたものと考えられる。これらの相関に比べて SO_4^{2-} の相関がやや低いのはすでにTSPとの関係で述べたとおりである。これらの結果は、Caeが良い一次排出のトレーサーであることを示している。今後、都市部における NO_x 問題と浮遊粒子状物質問題を考えるうえでCaeと NO_x の関係がますます重要になっていくものと考えられる。

表-4 Caeに対するTSP中の成分の関係 (昭和61年度)

成分		傾き	切片	相関係数*
X	Y			
Cae	Cao	0.32	1.1	0.94 (23)
Cae	BaP	0.0002	-0.0004	0.95 (23)
Cae	NO_3^-	0.41	0.65	0.90 (23)
Cae	SO_4^{2-}	0.30	5.2	0.60 (23)

*) 括弧内の数値は試料数

4. まとめ

本報告には、全浮遊粒子状物質(TSP)中の炭素エアロゾル濃度及び炭素と他の主要成分との関係がまとめられている。

昭和61年度に日本全国23箇所の測定局で採取されたTSPの炭素分析を行った結果元素状炭素は全国どこでもTSPの主要成分として存在し、その濃度範囲は年平均値として、山岳地帯の $2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ から東京の $25.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ におよんでいた。粒子状炭素濃度とベンゾ(a)ピレン、Cao、硝酸塩などの濃度との間に、正の高い相関が見いだされた。また、TSP濃度と各成分濃度間の相関から、TSP濃度に元素状炭素が最大の寄与をしていることが明らかになり、環境基準達成率の低い浮遊粒子状物質対策としては、炭素粒子の発生源対策が最も有効であることが示唆された。今後の都市部におけるディーゼル排気対策(NOx対策、黒煙対策)との関連からも粒子状炭素濃度の継続的な測定は重要と考えられる。

謝 辞

本報告の一部は、第一回日本環境衛生センター研究奨励金の交付によって行われたものである。

また本報告をまとめるにあたり、日頃からご協力をいただいている国設大気測定網の地方公共団体の関係者各

位に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) Budiansky, S. : New attention for atmospheric carbon, *Environ. Sci. Technol.*, 14, 1430-1432 (1980)
- 2) Chang, S. G. ; Brodzinsky, R. ; Gundel, L. A. ; Novakov, T. : Chemical and catalytic properties of elemental carbon. In : *Particulate Carbon*, ed. Wolff, G. T. ; Klimisch, R. L. , Plenum Press, New York, pp.159-181 (1982)
- 3) 坂本和彦, 原 誠志, 八巻直臣, 水落元之, 村野健太郎, 若松伸司, 須山芳明: 首都圏地域上空の粒子状炭素濃度の測定と有機粒子の二次生成: 大気汚染学会誌, 21, 52-59 (1986)
- 4) 日本環境衛生センター: 昭和61年度環境庁委託国設大気測定網(NASN) 浮遊粉じん及び浮遊粒子状物質分析結果報告書 (1987)