

[研究報告]

熱分解-GC法を利用した大気粒子状物質中の 炭素関連物質の測定と応用

Develop a New Method for Carbonaceous Materials in Atmospheric Particulate Matter Collected on Filter by GC-Pyrolysis Technique and its Practical Applications.

根津 豊彦*

Toyohiko NEZU

1. はじめに

わが国における大気汚染の状況は大きく改善されているものの、浮遊粒子状物質についての環境基準達成率はほぼ50%前後の横ばい状態が続いている、依然厳しい状況である。既に数々の粒子状物質対策がとられてきているにもかかわらずその効果は現れず、最近ではディーゼル車の増加等により、特に道路周辺での浮遊粒子状物質汚染は、むしろ深刻化している。したがって、大気エアロゾルの挙動解明は急務であり、より的確な環境基準未達成要因の解明とその対策技術の開発が求められている。

炭素粒子は一般に大気浮遊粉塵中の最大構成成分であり、その重要性は多くの研究者によって指摘されている^{1,2)}。大気浮遊粉塵中の炭素粒子は、元素状炭素(EC)と有機炭素(OC)に分類できるが、ECは燃焼に由来する一次排出が主であるのに対してOCは一次排出と二次生成が存在する。二次生成粒子の割合はかなり大きいと考えられるが、その成因は極めて複雑であり、浮遊粒子状物質の総合的な対策を効率的に行うためには、その起源をできるだけ正確に推定することが必要である。しかし大気中に存在しているエアロゾルには無数の分子種が存在していることからその全容を把握することは困難であり、個々の目的にあった適切な指標物質の選定とその測定法及び評価方法が不可欠となる。

本研究においては、大気粒子状物質汚染に関する炭素成分の挙動解明は極めて重要であることから 1) わが国における浮遊粉塵中のEC及びOCの

濃度レベルの把握、 2) 近年粒子状物質汚染源として最も重要視されているディーゼル車走行指標物質の検索とその分析方法の確立、 3) 二次生成有機エアロゾル指標の検索とその分析方法の確立を目的とした。またこれらの方法を実際の大気試料の分析に応用し、ここで検討した化合物の分析方法としての適格性と指標性について明らかにすることも本研究の目的とした。

2. 結果と考察

2-1 大気浮遊粉塵中の炭素成分の分布

わが国における大気浮遊粉塵中の炭素粒子濃度の分布について、昭和61年度に国設大気測定網(NASN)で捕集された浮遊粉塵(TSP)試料中のTC(EC+OC)濃度測定結果の年平均値を濃度順に示す(Fig.1)。

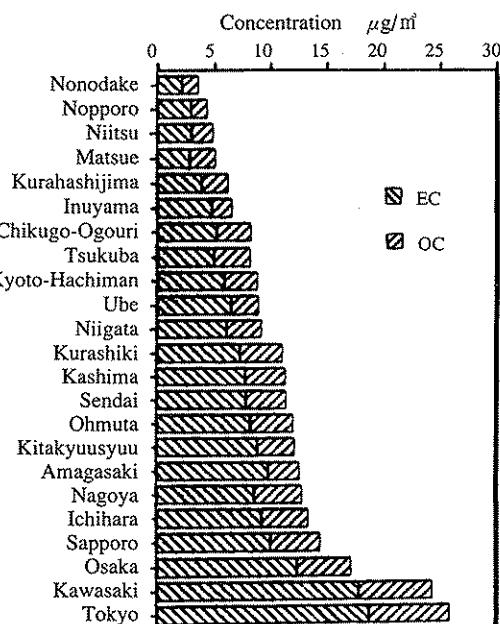


Fig.1 Average concentrations of particulate EC and OC in TSP.

* (財)日本環境衛生センター東日本支局環境科学部

Department of Environmental Science, East Branch,
Japan Environmental Sanitation Center

ECはTSP中最も濃度の高い成分で、その濃度は $2.1\sim18.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、TSP中構成比では8.1~15.2%を占めていた。またOC濃度は $1.5\sim7.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、TSP中構成比では3.4~7.7%を占め、両者を加えた総炭素成分ではTSP中の11.4~23.3%を占めていた。

TSPに対する主要構成成分の寄与を調べるために、各測定地点のTSP濃度平均値を(X)、EC、OC、 NO_3^- 及び SO_4^{2-} 濃度平均値を(Y)とした場合の一次回帰式の傾き(a)、切片(b)、相関係数(r)をTable 1に示す。いずれの成分もTSPとは有意水準1%で相関を示し、TSP濃度に大きく寄与していることがわかる。回帰式の傾きを比較すると、ECが最も高く、TSPの濃度増大に最も大きく寄与していることがわかる。一次排出を起源とするECの発生源対策は大気粒子状物質対策の上で重要であり、有効な対策を講じる上でもECの主要排出源と考えられるディーゼル車からの寄与率を求めるることは急務と考えられる。一方、二次生成粒子が大きな役割を占めていると考えられるOC、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} の3成分を合わせたTSPに対する寄与はECを中心となっており、一次排出、二次生成の割合を解明することは、環境基準未達成要因の解明と有効な対策を講じる上で重要であることが、全国規模で行った浮遊粉塵中の成分分析から明らかになった。

Table 1 Linear regressions ($y=a+b$) and correlation (r) between average concentration of TSP and EC, OC, NO_3^- or SO_4^{2-} . (Apr.1986-Mar.1986)

Component ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Component ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	a	b	r
X	Y			
TSP	EC	0.15	-2.4	0.96
TSP	OC	0.047	0.34	0.91
TSP	NO_3^-	0.060	-0.27	0.85
TSP	SO_4^{2-}	0.052	4.0	0.66

(n=23)

またNASN局で測定されている窒素酸化物年平均値から各測定局のEC濃度と $[\text{NO}_2/\text{NO}_x]$ との関係を示した(Fig.2)。燃焼に伴って排出される窒素酸化物はNOがほとんどであり、大気に放出後酸化されて NO_2 へと変換されていくため、この比が1に近づくほど発生源からの直接影響が少ないベースライン地点と位置づけられ、またECは一次排出物質の指標と考えられることからその地域からの排出状況を示すことになる。この結果は現在設置

されているNASN局の大気汚染物質排出状況の地域属性を良く示したものと考えられ、各局における測定値の評価やNASN局全体配置の適正などを評価する上でもこの炭素成分の測定は有効であると考えられた。

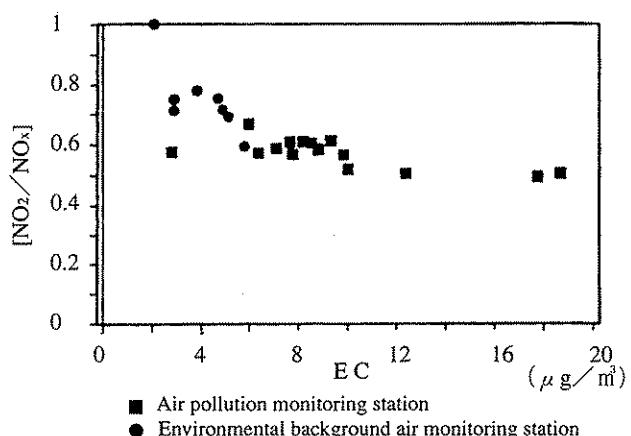


Fig.2 Relations between EC and $[\text{NO}_2/\text{NO}_x]$

2-2 ディーゼル車走行指標物質の検索とその分析方法の確立

指標物質として着目したのは、自動車の走行に伴って発生あるいは排出される、タイヤトレッドゴム摩耗成分と自動車排気粒子中に含まれている多環芳香族炭化水素類(PAH)である。

2-2-1 タイヤトレッド熱分解生成物質としてのチオフェン類の定量

タイヤトレッドゴムを熱分解したときに生成する含硫黄化合物であるチオフェン、2-メチルチオフェン及び3-メチルチオフェンの生成率が大型車、小型車用タイヤで異なり、特に3-メチルチオフェンは、大型車用タイヤトレッド摩耗成分から固有に生成することに着目した³⁾。大気浮遊粉塵に存在するタイヤトレッド摩耗成分を起源とした熱分解生成物質であるチオフェン類の分別定量を行うことにより、主に大型車に搭載されているディーゼル車の走行に伴って発生する指標物質を提供することが可能となる。しかし大気粉塵中の硫酸塩から熱分解生成する二酸化硫黄は、チオフェン類の測定を大きく妨害することから、これまでに定量された例はなかった。そこで本研究においては大気粉塵中の妨害物質である硫酸塩除去法及び熱分解によりチオフェン類を生成するアスファルト除去法について検討した。

1) 測定方法の検討

本法は試料捕集ろ紙中に含まれている妨害物質を除去した後にキュリーポイントパイロライザによる熱分解を行い、分解生成物であるチオフェン類を直接ガスクロマトグラフに導入し、FPD検出器で定量する方法である。装置の概略図をFig.3に示す。

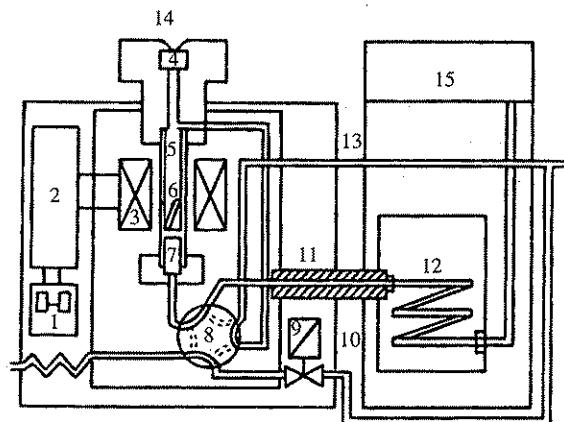


Fig.3 Schematic diagram of the analyzer
(Curie-point pyrolyzer-gas chromatograph).

① 热分解温度と热分解生成物の生成率

熱分解温度255、386、445、670、740℃の条件下で、大型車用タイヤを用いてチオフェン類の生成量を検討した結果、3成分の生成量が最大となったのは670℃であった。小型車用及び大型車用タイヤトレッドを熱分解させたところ小型車用からはチオフェン、2-メチルチオフェン及びベンゾチアゾールが(Fig.4a)、大型車からは、これら成分に3-メチルチオフェンを加えた、4成分が生成し(Fig.4b)、3-メチルチオフェンは大型車用タイヤから特異的に生成されていた。国内で使用されている代表的なタイヤトレッド単位重量当たりに熱分解生成するチオフェン類の量をまとめてTable 2に示す。

② 妨害物質の影響とその除去

a) 硫酸塩

大気浮遊粉塵試料中のタイヤトレッド摩耗成分を熱分解したときに生成するチオフェン類を定量

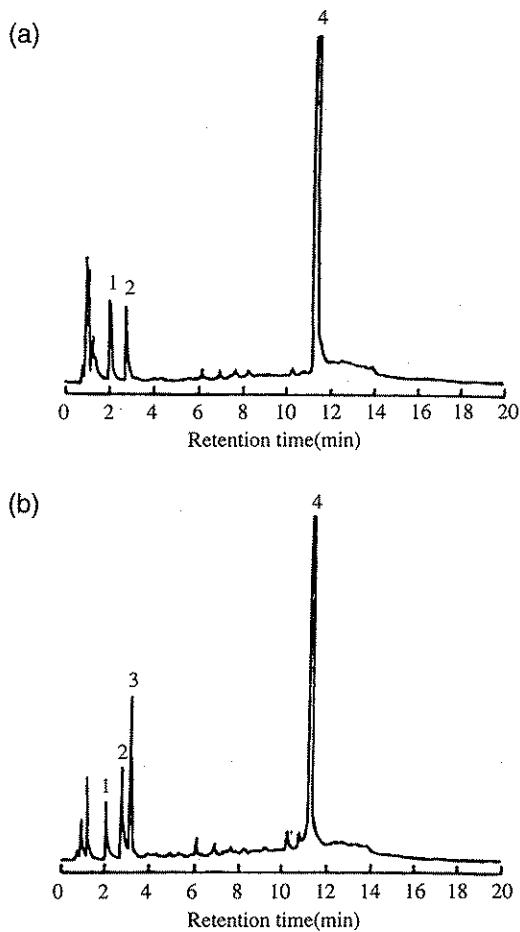


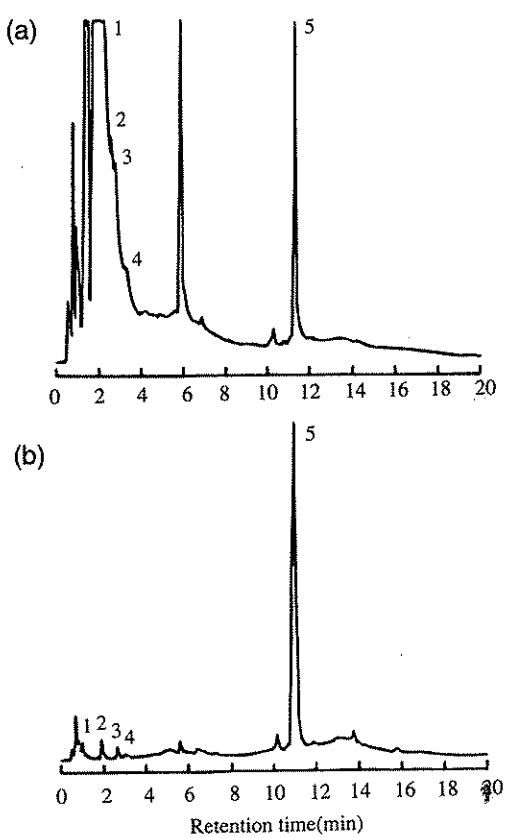
Fig.4 Typical chromatograms of pyrolysis products for (a) passenger car tire tread and (b) truck and bus tire tread detected with FPD.

Table 2 Analytical results and relative standard deviation of pyrolyzates from various tire tread. (ng/μg)

Pyrolyzate	Passenger car(n=4)		Truck and bus(n=7)	
	Mean	S.D.	Mean	S.D.
Thiophene	0.24	0.065	0.10	0.046
2-Methylthiophene	0.22	0.059	0.27	0.088
3-Methylthiophene	0	-	0.40	0.12

S.D.: standard deviation

する際に、硫酸塩の熱分解生成物であるSO₂ピークが大きく現れるため定量は困難であった(Fig.5a)。しかし粉塵中の硫酸塩の大部分は水溶性塩であることから、水による洗浄除去法を検討した。その結果SO₂によると考えられる強いピークはほとんど消失し、これらの定量が可能となった(Fig.5b)。



1: SO_2 , 2: Thiophene, 3: 2-Methylthiopene,
4: 3-Methylthiophene, 5: Benzothiazole.

Fig.5 Typical chromatograms of pyrolysis products for suspended particulate matter (a) before and (b) after extraction with deionized water detected with FPD.

b) アスファルト摩耗粉塵

道路近傍の粉塵中に存在する物質のうち熱分解生成物としてチオフェン類を生成し定量の妨害となる物質としてアスファルトが報告されている³⁾ことから、アスファルトによる妨害の除去方法について検討した。

ベンゼン／エタノール（4:1、V/V）の混合溶液はアスファルト粉塵、ガソリン・ディーゼルエンジン排出粒子及び大気浮遊粒子状物質中の有機物を同時に良く溶解するがタイヤゴムはほとんど溶解しないと報告されていることから⁴⁾、実際の大気粉塵試料についての洗浄除去法について検討した結果、アスファルト由来の妨害を取り除くことができた。

③ 定量下限

チオフェン、2-メチルチオフェン及び3-メチルチオフェンの定量下限はS/N=5とした場合、0.49、0.72、0.82ngとなる。

これを実大気試料の定量下限値に当てはめると

1500 l/minで24時間捕集した場合、それぞれ0.21、0.31、0.35ng/m³に相当する。

2) 実試料への適用

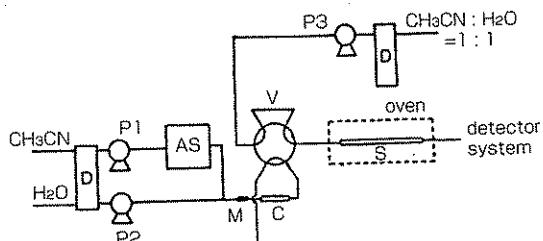
浦和市において1992年12月に浮遊粉塵の採取を24時間ごとに行い、本法による定量を行った結果、チオフェン類の濃度はチオフェン 0.36~1.24、2-メチルチオフェン ~1.22、3-メチルチオフェン ~0.77ng/m³であった。

2-2-2 カラム濃縮-HPLC法を利用したPAHの短時間測定

PAH類はディーゼル車およびガソリン車からの排出の指標物質となる可能性が指摘されている⁵⁾。しかしPAHの環境大気中での挙動は未だ解明されていない部分が多く、自動車から排出されたPAHの挙動を明らかにしていくためには、短時間周期の測定が不可欠と考えられる。しかし、分析感度が不足することもあり、このような測定例は少ない。そこでPAHの測定に、大気汚染常時監視局で用いられているβ線吸収式浮遊粒子状物質自動測定器による測定済み試料の利用が可能となれば、特別なサンプリングを行う必要がなく、かつ他の常時監視項目と同様に1時間毎の測定値を得ることが可能となる。ここでは、本測定法がPAHの挙動を検討していく上で有用な手法となり得ることに着目し、高感度測定を可能とする、濃縮カラム-HPLC法⁶⁾の本測定への適用性について検討を行った。

1) 測定方法の検討

本法はHPLCへの試料導入量を大幅に増やすことにより実用感度を上昇させる方法である。測定対象物質はベンゾ(k)フルオランテン(BkF)、ベンゾ(a)ピレン(BaP)、ベンゾ(ghi)ペリレン(BghiP)の3成分とした。装置の概略図をFig.6に示す。



P1-P3: HPLC pump, D:Degasser, AS:Automatic sample injector, V:6-Way valve(position 1). C: Concentration column. S: Analytical column

Fig.6 Schematic diagram of analyzer (Multi-column HPLC system for automatic multi-component analysis of ultra micro PAHs).

① カラム濃縮条件

濃縮条件について検討した結果、移動相にアセトニトリル－水=1:1(v/v)を用いることにより50~500 μ lのPAH標準混合溶液(各PAHとも200pg)を完全に濃縮カラムに保持できた。

② 分離条件

濃縮カラムに一旦保持させたPAH類は、移動相組成をアセトニトリル－水=9:1(v/v)に変えて溶出させ、分離カラムに導入することにより、試料導入量200 μ lまでは3種のPAHを完全に分離できることがわかった。

③ 検量線と定量下限

本法により200 μ lの試料を打ち込みBkF、BaPおよびBghiPについて検量線(0~2.5ng)を作成したところ良好な直線性を示した。また試料液を直接10 μ l導入して分析を行った場合の検量線の傾きと、本法との対比からカラム濃縮法による回収率を求めた結果、BkF、BaPおよびBghiPの回収率はそれぞれ104%、105%、102%と良好であった。

BkF、BaPおよびBghiPの定量下限は、S/N=5とした場合それぞれ4、2、8pgであった。これを β 線吸収式浮遊粒子状物質自動測定器採取試料に適用した場合、それぞれの定量下限値は、大気濃度に換算して0.04、0.02、0.08ng/m³となる。

2) 実試料への適用

横浜市内の幹線道路端で1991年12月5~8日にわたって β 線吸収式浮遊粒子状物質自動測定器で測定を行った試料について本法による定量を行った結果、各PAHの濃度はBaP 0.21~17.0、BkF 0.08~6.1、BghiP 0.22~29.5ng/m³であった。

2-3 热分解-メチル化-GC法による α 、 ω -ジカルボン酸類測定法の検討

二次生成エアロゾルの指標物質としてジカルボン酸類が注目されている。しかしこの化合物は両端にカルボキシル基を持ち揮発性が低いため、そのままの形で分析を行うことは困難であり、これまで溶媒抽出、分画、濃縮、誘導体化といった複雑な操作が用いられていたがその煩雑さもあり、挙動の解明が他成分に比べて遅れている。本研究では、数種の α 、 ω -ジカルボン酸(コハク酸、グルタル酸、アジピン酸)を選び、従来法に比べて極めて迅速かつ簡便に大気浮遊粉塵中の α 、 ω -ジカルボン酸が定量できる方法として、捕集したろ紙の直接分析を可能とする熱分解-メチル化-GC法の適用性について検討した。

1) 測定方法の検討

熱分解-メチル化-GC法は試料捕集ろ紙にメチル化試剤(水酸化テトラメチルアンモニウムメタノール溶液)を添加してキュリーポイントパイロライザによる熱分解を行うことにより、エステル化試剤の分解とジカルボン酸類のメチル化を同時に定量的に進行させ、ジメチルエステルに誘導体化してGCに直接導入する方法である。

① メチル化試剤添加量

カルボキシル基に対して添加するメチル化試剤の割合(当量比)について検討した結果2倍以上のメチル化試剤の存在により反応が確実に進行することがわかった。

② 热分解温度

170、255、333、386、445°Cの温度条件で、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸の熱分解メチル化を行い、各物質のジメチルエステル標準物質とのGC分析による応答を比較したところ、333及び386°Cでは、ほぼ100%のメチル化反応の進行が確認された(Fig.7)。

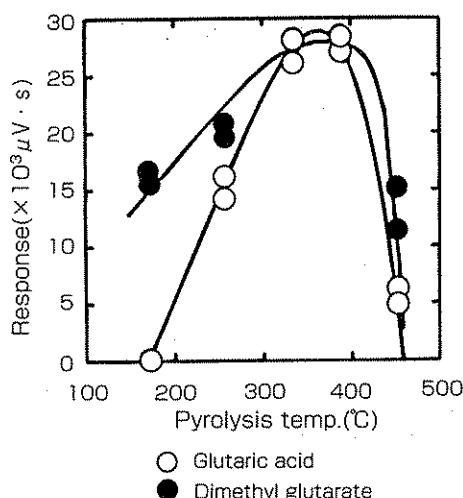


Fig.7 Temperature dependence of GC-response in pyrolysis

③ メチル化反応率と応答直線性

熱分解温度を386°Cとし、分析対象ジカルボン酸標準試料33~666pmolについて熱分解メチル化を行った結果、各ジカルボン酸添加量とGC応答値は良好な直線性を示した。また対応するジメチルエステル標準試料とGC応答値により求めた一次回帰式の傾きとの対比から、本法によるメチル化反応率を求めた結果、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸の反応率はそれぞれ103、95.5、99.2%とほぼ

100%の反応率が得られた。

④ 定量下限

コハク酸、グルタル酸及びアジピン酸の定量下限は、ブランクろ紙の変動より求めた標準偏差の $3\sqrt{2}\sigma$ として算出した。それぞれの定量下限値は42、68、59pmolとなる。これを大気試料に当てはめると $1500 \ell / \text{min}$ で24時間捕集した場合それぞれ4、7、7ng/m³に相当する。

2) 実試料への適用

浦和市において1993年6月に浮遊粉塵の採取を24時間ごとに行い、ここで開発した熱分解-メチル化-GC法によるジカルボン酸の定量を行った結果、ジカルボン酸の大気中濃度は、コハク酸 116~669、グルタル酸 ~132、アジピン酸 ~51ng/m³であった。

本法による測定値の信頼性について検討するため、試料のみを分析した場合と標準添加法による分析値を比較した結果、各ジカルボン酸分析値は10%以内で一致しており、本法は実際の大気試料分析に適用し得る精度を持つことがわかった。

3. 実試料への応用

3-1 大気浮遊粉塵中のタイヤトレッド摩耗成分の一次排出指標性

移動発生源の影響を大きく受けると考えられる道路沿道で測定を行った結果からTSP中のECとタイヤトレッド摩耗成分より熱分解生成したチオフェン類との関係を調べた。EC濃度を(X)、各チオフェン類の濃度を(Y)とした場合の一次回帰式の傾き(a)、切片(b)、相関係数(r)をTable 3に、またそれらの散布図のうち一例として3-メチルチオフェンとECに関してFig.8に示す。いずれの成分もECとは有意水準1%で相関を示し、道路沿道に

Table 3 Linear regressions($y=a+b$) and correlation (r) between concentration of EC and Thiophene (T), 2-Methylthiophene(2-MT) or 3-Methylthiophene(3-MT) at road side

Component ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Component ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	a	b	r
X	Y	$\times 10^{-2}$		
EC	T	4.4	-0.01	0.91
EC	2-MT	6.5	-0.4	0.97
EC	3-MT	3.2	-0.1	0.94

(n=11)

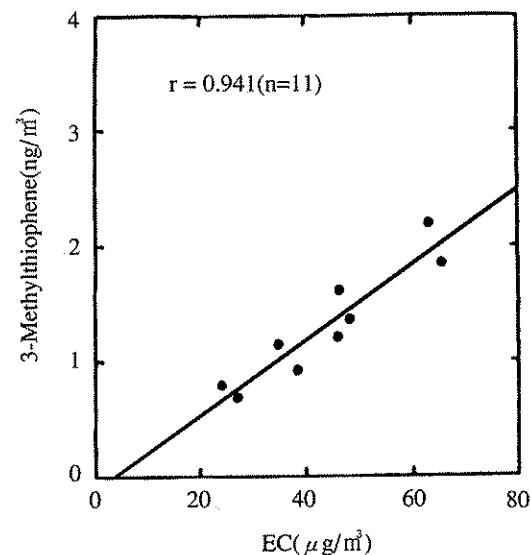


Fig.8 Correlation between concentration of EC and 3-Methylthiophene.

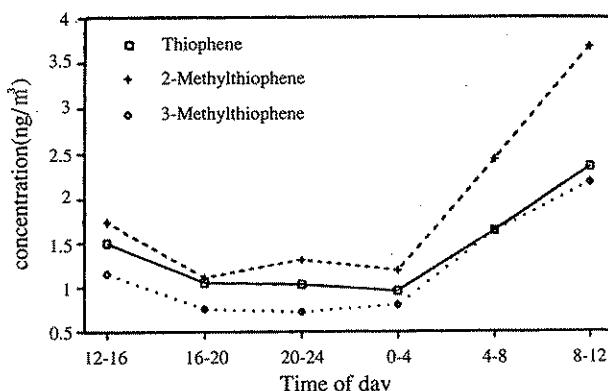


Fig.9 Diurnal variations of Thiophene, 2-Methylthiophene and 3-Methylthiophene for the cummulative samples collected during 30 Nov.-5 Dec. in 1992

おいてチオフェン類は自動車走行量の指標性を持つことが示唆された。また3-メチルチオフェンは大型車用タイヤから固有に生成することからディーゼル車走行固有の指標性を持つことが示唆された。さらに車種別自動車走行量の指標性について検討するため、5日間の累積時間帯別測定を行った結果をFig.9に示す。4時から12時にかけて3-メチルチオフェン濃度が上昇しており、大型車走行量の増大が示唆された。この時の各チオフェン類の濃度上昇は、2-メチルチオフェンが最も大きく、チオフェン、3-メチルチオフェンはほぼ同程度の上昇を示していた。Table 2に示したように単位重量当たりの大型車用タイヤトレッドより生成する

チオフェン量は、3-メチルチオフェンに比べておおよそ1/4と少ないとことから、3-メチルチオフェン生成量から予想される大型車用タイヤ起源のチオフェン量と大気濃度測定値との差を小型車用タイヤ起源のチオフェン生成量と仮定すると、この2-メチルチオフェンの上昇率の増大は、大型車、小型車用タイヤの両者から生成した合計量とほぼみあい、合理的に解釈することができる。この結果から3-メチルチオフェンは、ディーゼル車より固有に排出される成分として高い指標性を持つことが明らかになり、現在特に問題となっている道路沿道における粒子状物質対策において有用な手法となることが期待された。しかし道路近傍測定と同時に行った後背地における測定結果を比較すると、大気粉塵からのチオフェン類の生成量は、大型車を起源とする3-メチルチオフェンの距離減衰量が他成分に比べて非常に大きく、発生した粒子径が小型車に比べて大型車は大きいことを示唆している。以上の結果は、道路近傍においては、本研究で検討した浮遊粉じん中のタイヤトレッド熱分解生成物の成分分析は大型車・小型車の車種別の寄与率推定手段となり得ることを示したが、一般環境への適用は濃度減衰が激しいため難しいことを示している。しかし道路近傍におけるディーゼル車による粒子状物質の大気汚染への寄与は重要であり、車の走行に伴う汚染物質排出抑制対策やその効果の判定に、これらの熱分解生成物は有効な指標物質となるものと推定される。

3-2 幹線道路沿道におけるPAHの挙動

大気中のPAHの挙動と自動車からの寄与を調べるために、幹線道路沿道およびその風下地点で、PAH濃度について1時間毎の連続測定を行った結果、道路端で測定した3種のPAH平均濃度は、BkF 1.67ng/m³、BaP 4.06ng/m³、BgHP 7.59ng/m³であった。また道路端より60m風下側において測定した3種のPAH濃度はそれぞれ0.92、2.53、5.20ng/m³であり道路端に比べて大きな濃度の減衰がみられた。また道路端における測定結果から3種のPAHは、自動車排ガスからの影響を直接受けると考えられるSPM、NOx等と有意水準1%で相関を示した。また3種のPAH相互の挙動は極めて良い一致を示しており、道路端で測定されたPAH濃度は、直近道路を走行する自動車排ガスの影響を強く受けていると考えられた。

Chengら²⁾は、ガソリン車およびディーゼル車の

[BkF/BaP] 比はそれぞれ0.3および0.86程度であると報告している。ガソリン車およびディーゼル車の排出比に約3倍の違いがあれば、道路沿道における[BkF/BaP] の測定結果は、走行車輛中のディーゼル車の比率をある程度反映した挙動を示すと期待できる。本調査における各時間帯の大型車混入率と[BkF/BaP] の関係をFig.10に示した。この回帰式に、0、100%を代入して求めたガソリン車とディーゼル車排気の[BkF/BaP] 比はそれぞれ0.33、0.92となり、Chengらの報告と極めて良く一致していた。この結果は大型車のほぼすべてがディーゼル車と考えられることから、道路近傍において[BkF/BaP] の値が、ディーゼル車およびガソリン車の走行比率を推定する有効な手段となることを示している。本研究で検討を行った高感度測定法は、大気汚染常時監視局で採用されているβ線吸収式自動測定器でSPM濃度測定済みの試料を利用でき、かつ他の常時監視項目と同様に1時間毎の測定値が得られることから、今後の環境中PAH挙動の解明やディーゼル車排気による汚染負荷を検討していく上で、有用な手段となり得ることがわかった。

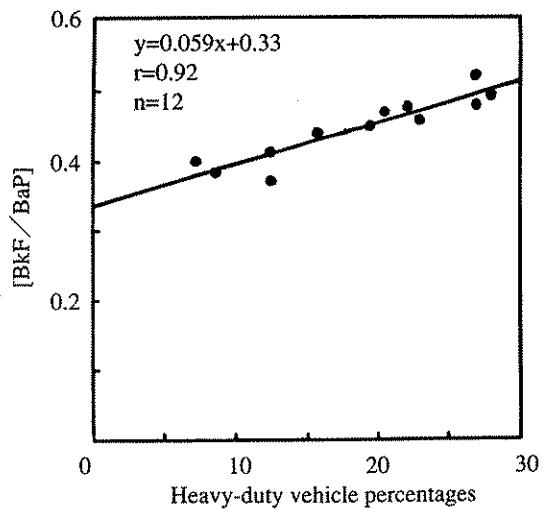


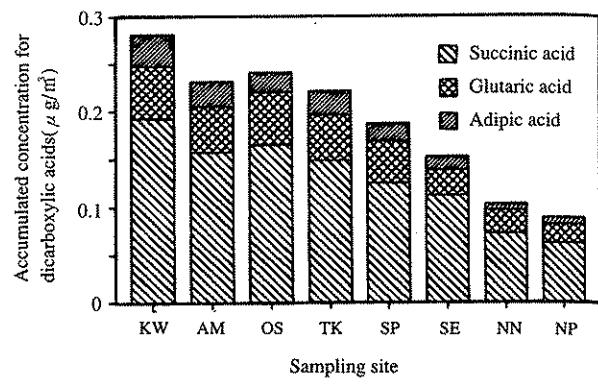
Fig.10 Correlation between heavy-duty vehicle percentage of total traffic volume and [BkF/BaP]

3-3 α , ω -ジカルボン酸の二次生成有機エアロゾル指標物質としての評価

① 濃度分布

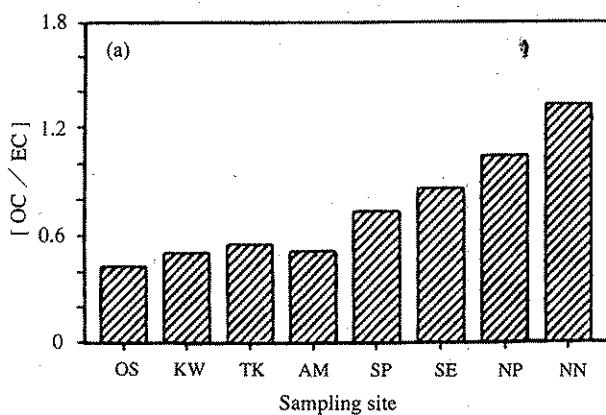
本研究によって開発した熱分解-メチル化-GC法は極めて簡便かつ効率的な方法であり、また分析に必要な試料量がごく少量で済むという特徴を

併せて持つことから広い範囲での応用が可能となる。ここではNASNにおいて採取され、所定の成分分析を行った後に保存されている浮遊粉塵試料の一部を用いて、3種の α , ω -ジカルボン酸の定量を行い、従来ほとんど測定例の無かった日本国内におけるこれら成分の濃度分布を求めた。試料は平成3年度の1年間についてNASN測定局8地点において採取されたもので、測定点は先に示したECと[NO_x/NO_x]及び都市規模等から属性の異なった地点を選定した。3種のジカルボン酸濃度測定結果から、いずれの測定局においても最も濃度の高い成分はコハク酸であり、次いでグルタル酸、アジピン酸の順となっていた。全測定局の α , ω -ジカルボン酸濃度の平均値を濃度順に並べてFig.11に示した。各成分の地点別年平均値は、コハク酸0.063~0.19 μg/m³、グルタル酸0.019~0.056 μg/m³、アジピン酸0.007~0.033 μg/m³であり各濃度は大都市のような汚染地域の方が高い傾向を示していた。



KW: Kawasaki AM: Amagasaki OS: Osaka TK: Tokyo
SP: Sapporo SE: Sendai NN: Nonodake NP: Nopporo

Fig.11 Average concentrations of particulate α , ω -dicarboxylic acids in ambient air (Apr.1991-Mar.1992).



OS: Osaka KW: Kawasaki TK: Tokyo AM: Amagasaki SP: Sapporo SE: Sendai NP: Nopporo NN: Nonodake

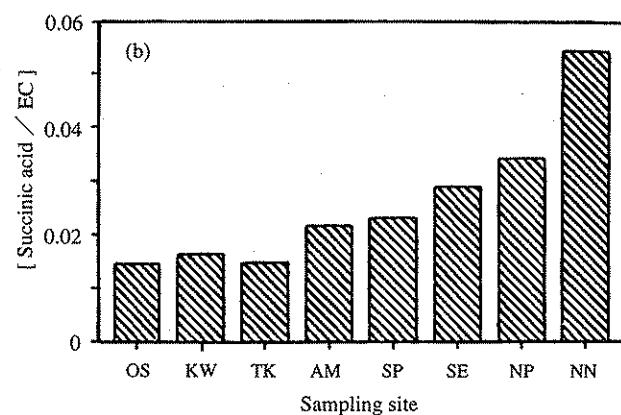


Fig.12 Average concentration ratios of OC to EC (a) and Succinic acid to EC (b) based on $\mu\text{g}/\text{m}^3$ unit: Apr.1991-Mar.1992 at 8 monitoring sites of NASN.

② 生成要因の推定（一次排出と二次生成）

日本各地のジカルボン酸類の濃度とEC、OC、NO₃⁻、SO₄²⁻との関係から二次生成物質としての指標性について検討した。[OC/EC]、[ジカルボン酸/EC]と都市規模の関係を分析した結果から(Fig.12)、両者とも清浄地域にいくに従いその比が大きくなる傾向を示した。この結果は清浄地域ほど二次生成粒子の影響を大きく受けることを示唆しており、 α , ω -ジカルボン酸は有効な二次生成OCの指標物質となり得ることを示唆していた。また、このうちコハク酸は大気中の濃度が最も高く、[ジカルボン酸/EC]の特徴的な変動を最も

良く表していた。このジカルボン酸の二次生成についてさらに情報を得るために浦和市において夏期、秋期に3種の α , ω -ジカルボン酸の測定を行ったところ、光化学反応のより活発な夏期に高濃度が出現するという結果が得られた。またこの時のコハク酸濃度と、二次生成粒子であるNO_xとの関係を季節別に例示した(Fig.13)。夏期は秋期に比べてより高い相関を示し、かつその傾きも秋期に比べて高いことからも、特に夏期の活発な α , ω -ジカルボン酸二次粒子の生成が推定された。

一方、ジカルボン酸は自動車排気ガスから排出されるとの報告もある⁹。移動発生源の影響を大き

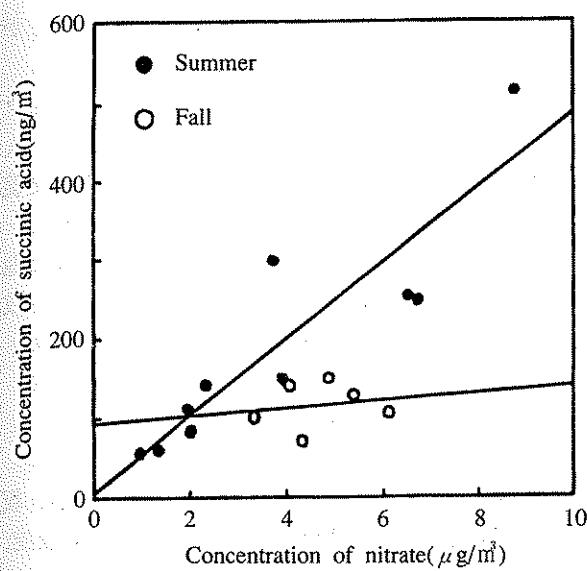


Fig.13 Relationship between concentrations of nitrate and succinic acid.

く受けとと考えられる大都市・工業都市のジカルボン酸濃度とEC、 NO_3^- との相関分析の結果から(Fig.14)、いずれのジカルボン酸もECおよび NO_3^- と有意水準1%で相関がみられた。ECとジカルボン酸との高い相関は、ジカルボン酸の一次排出の可能性と、ECの排出割合の増大に伴い未燃物質として環状オレフィン等のジカルボン酸前駆体の排出割合が増大された結果として二次生成量が増大した可能性のどちらかあるいは両者の作用によるものと推測される。一方 NO_3^- とジカルボン酸との高い相関はECとの関係とは異なりジカルボン酸の

二次生成を示唆している。またECおよび NO_3^- とジカルボン酸との回帰式の切片の比較から、もしジカルボン酸の起源の大部分が二次生成によるものと仮定するならば、ECとジカルボン酸との一次回帰式にはもっと大きな切片が存在しても良いはずであるが、測定結果からはこのような傾向はみられず、むしろ NO_3^- とジカルボン酸との間に大きめの切片が存在していた。この結果は自動車排ガスの影響を大きく受ける大都市・工業都市においては、ジカルボン酸の起源は必ずしも二次生成が支配的であるわけではなく、一次排出による寄与があることを示唆したものと考えられた。この一次排出と二次生成に関する情報を充実させるため、浦和市において道路沿道とその後背地で浮遊粉塵を時間帯別に5日間累積捕集し、ジカルボン酸の測定を行った結果 (Fig.15) からも道路沿道におけるジカルボン酸類濃度は後背地に比べて高く、また二次生成反応の起きない夜間においてもこの傾向がみられることからも、自動車からの一次排出が示唆された。以上の結果から α , ω -ジカルボン酸は二次生成OCの高い指標性を持つことが確認されたが、都市大気中には一次排出によるジカルボン酸類も比較的多く存在することが判明し、指標性の評価に当たり従来ほとんど考慮されていなかった一次排出に関する検討を行う必要性があることが明らかになった。また今回測定を行った3種のジカルボン酸の濃度変動はほぼ同様な動きを示していたが濃度レベルの高いコハク酸が最も有用であり、これら3成分の挙動を代表し得ることがわかった。

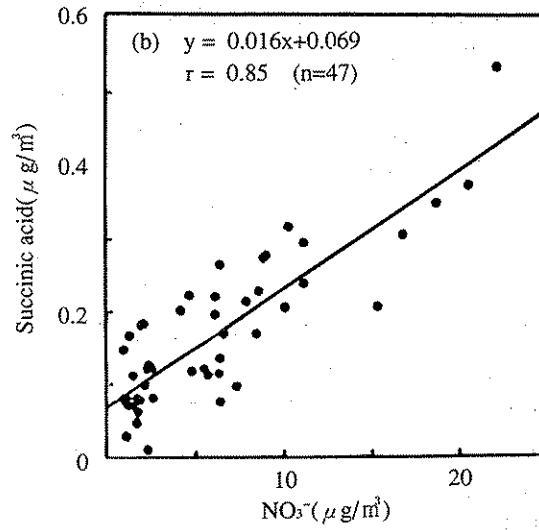
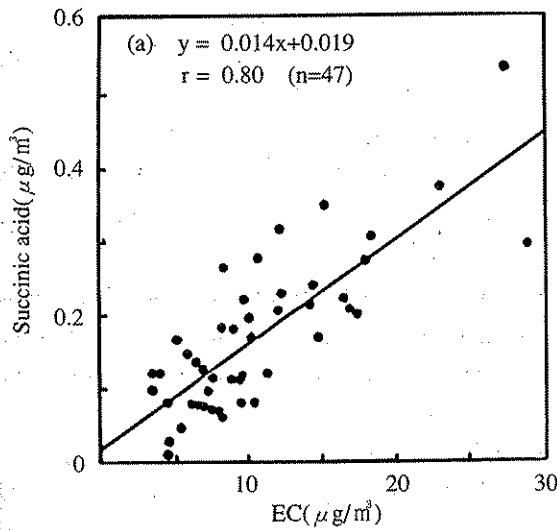


Fig.14 Correlations between concentrations of α , ω -dicarboxylic acid and EC(a), NO_3^- (b)
Apr.1991-Mar.1992 at huge and highly industrialized cities (Tokyo, Kawasaki, Osaka and Amagasaki).

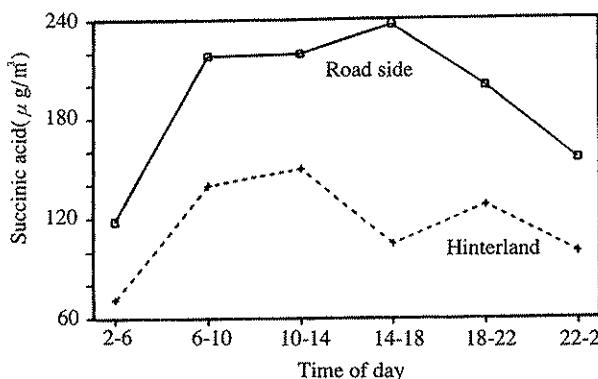


Fig.15 Durnal variations of succinic acid for the cumulative samples collected at road side and its hinterland (21-26 Oct.1993)

4. 結 論

本研究の成果として以下の結論が得られた。

1) 大気中のEC及びOC濃度について、全国規模での濃度測定を行い、およその濃度範囲が把握できた。

ECと $[NO_2/NO_x]$ との関係は、大気測定局の地域属性判断手法の一つとして有効である。

2) 大気浮遊粉塵中に含有するタイヤトレッド摩耗成分の熱分解生成物であるチオフェン、2-メチルチオフェン及び3-メチルチオフェン測定法を確立した。

3-メチルチオフェンは道路沿道における大型車両走行の指標物質として有用であることが示唆された。本法は、現在深刻な問題となっている道路近傍でのディーゼル車両の走行による排出・発生大気粒子状物質の削減対策を講じる上で有用な手段となることが期待される。

3) β 線吸収式浮遊粒子状物質自動測定器でSPM濃度測定済みの試料を対象とし、3種のPAHの1時間値測定法を実用化した。本分析法を道路沿道の大気測定に応用した結果、 $[BkF/BaP]$ 比は、ディーゼル車混入率推定手段となり得ることがわかった。本法は既設の自動測定器を利用した測定が行え、かつ他の常時監視項目と同様に1時間毎の測定値が得られることから、環境大気中でのPAHの挙動解明や道路近傍でのディーゼル車走行に伴う汚染物質負荷を検討していく上で、有効な手段となることが期待される。

4) 極性のジカルボン酸の極めて簡便かつ効率的な分析法を確立した。本法の応用範囲は広いと考えられ、様々な粉塵試料への適用やより高感度

でかつ選択性の高い質量分析計への応用などが期待される。

本法を用いて大気中のジカルボン酸（コハク酸、グルタル酸、アジピン酸）濃度について、全国規模での濃度測定を行い、およその濃度範囲が把握できた。

このうちコハク酸は最も濃度が高く、また他の2物質との挙動も一致することから、二次生成の指標として優れていることがわかった。

謝 辞

本研究を終始ご指導下さいました埼玉大学、坂本和彦教授、一國雅巳教授、岡田昭彦客員助教授、小沢竹二郎名誉教授に心から感謝いたします。

また本研究の共同研究者であり種々のご協力をいたいた広田祐二氏、植田美恵女史に心から感謝いたします。

本研究には、平成2年度から6年度にわたり、当センター研究奨励金の公布が行われました。

参考文献

- 1) Turpin B.J., Huntzicker J.J., Larsan S.M. and Cass G.R.: Los Angeles summer midday particulate carbon.: Primary and Secondary Aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1788-1793(1991).
- 2) Gray H.A., Dass G.R., Huntzicker J.J., Heyerdahl E.K. and Rau J.A.: Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particle concentration in Los Angeles, *ibid.*, 20, 580-589(1989).
- 3) 金萬久, 矢川一夫, 井上秀成, 白井恒雄: 都市大気粉じん中タイヤトレッド成分の炎光光度検出器付き熱分解ガスクロマトグラフィーによる定量, 分析化学, 38, 233-238 (1987).
- 4) 新潟県公害研究所: 昭和57, 58年度特定研究「道路粉じんによる大気汚染実態調査報告」, 昭和59年3月.
- 5) Daisey J.M., Cheney J.L. and Liou P.J.: Profiles of organic particulate emissions from air pollution sources, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 36, 17-33(1986).
- 6) 田辺潔, 郭錦堂, 今宮俊一朗, 松下秀鶴: カラム濃縮-高速液体クロマトグラフィー-分光蛍光光度法による極微量空気浮遊粒子中のPAHの分析, 大気汚染学会誌, 22, 334-339 (1987).
- 7) Cheng K.L. and Richard M.K.: The use of

- polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling, *Atmos. Environ.*, 27A, 4, 523-532(1993).
- 8) Kawamura K. and Kaplan I.P.: Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acid in Los Angeles ambient air, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 105-110(1987).

引用文献

- 本稿の内容は、以下に示した文献から引用した。
- 1) 根津豊彦：熱分解-GC法を利用した大気粒子状物質中の炭素関連物質の測定と応用，埼玉大学大学院理工学研究科博士論文（1995）。
- 2) 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：NASNにおける大気粒子状物質の炭素成分濃度，日本環境

- 衛生センター所報，18，40-46（1994）。
- 3) 坂本和彦、広田祐二、根津豊彦、君島克憲、奥山正喜：大気浮遊粉じん中のタイヤトレッド熱分解生成物であるチオフェン類の定量，大気汚染学会誌，29，9-15（1994）。
- 4) 坂本和彦、植田美恵、根津豊彦、君島克憲、奥山正喜：大気粒子状物質中のジカルボン酸の熱分解メチル化-GC法によるろ紙試料からの直接定量法，大気環境学会誌（投稿中）。
- 5) 根津豊彦、坂本和彦：大気中の粒子状 α 、 ω -ジカルボン酸の測定（一次排出と二次生成），環境化学会誌，4，871-880（1994）
- 6) Nezu T. and Sakamoto K.: Survey of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations along an arterial road, *J. Environ. Chem.* (in press).