

## 論文

# 東京都における浮遊粒子状物質中の炭素成分の粒径分布と 発生源寄与の推定

秋山 薫 吉岡 秀俊 芳住 邦雄  
(共立女子大学)  
古明地 哲人 渡辺 武春 朝来野 国彦

## 要 旨

浮遊粒子状物質中の主要成分である炭素成分について、元素炭素と有機炭素とに分けて粒径分布の地域的、季節的特徴を把握するとともに、浮遊粒子状物質への各種発生源の寄与についても化学元素収支法(CEB法)を用いて推定した。それによれば、元素炭素の粒径分布は、夏期においては都心部では一山型に近い分布で、都心から離れるにしたがって微小側のピークは相対的に減少し、小河内では明確な二山型となった。冬期は逆に都心部の粗大側に小さなピークが見られるが、郊外から山間部では一山型となった。有機炭素は、夏期は粗大側のピークの高い、冬期は微小側のピーク高い二山型であった。夏期の濃度は郊外から山間部で大幅な増加が見られ、二次生成をうかがわせた。また、浮遊粒子状物質の発生源寄与の推定結果によれば、寄与率は自動車<sup>1)</sup>が36%で最も高く、次いで二次生成が21%、土壌が16%の順となった。地点別みると、自動車の寄与が浮遊粒子状物質濃度に大きく影響していることが認められた。

## 1 はじめに

大気中に含まれる浮遊粒子状物質は、健康への影響の面から、また晩秋から初冬にかけて特に顕著な視程低下を引き起こす原因物質として注目されている。この浮遊粒子状物質の環境基準達成率は、都内においては低い状態が続いていることから、その改善が求められている。しかし、浮遊粒子状物質の起源は、固定及び移動発生源などの人為起源に加えて、土壌などの自然起源やガス状物質からの二次生成を含めて多岐にわたっており、取り扱いの困難な対象の一つである。したがって、このような特質を持つ浮遊粒子状物質の低減対策を講ずるためには、含まれる成分とその粒径分布を把握して発生源の寄与を的確に推定し、評価することが求められている。

ここでは、昭和63年度に続いて調査した、都内4地点での夏期と冬期における浮遊粒子状物質の性状についての知見を、浮遊粒子状物質中で存在量の最も多い炭素成分の粒径分布の地域的及び季節的特徴を中心に、また1988年に実施している調査から推定した発生源寄与の評価結果について報告する。

## 2 実 験

## (1) 試料採取

粒径分布の測定にはアンダーセンサンプラーを用い、この0~7段の捕集面及びバックアップフィルターに石英繊維ろ紙(Pallflex QAST 2500)あるいはテフロンろ紙(東洋 PF 050及びPF 020)を装着して、所定流量の28.3ℓ/分で粒子状物質を粒径別に採取した。測定地点は、前年度に調査した環境科学研究所(江東区新砂)、多摩測定局(多摩市愛宕)、小河内貯水池管理事務所(奥多摩町)及び小笠原諸島父島の亜熱帯農業センター(小笠原村)の4地点に、福生測定局(福生市本町)を加えた5地点である。採取期間は、環境科学研究所、多摩測定局及び福生測定局については夏期が1988年7月28日~8月4日、冬期が同年12月8日~15日の各1週間であり、小河内貯水池は夏期が7月28日~8月10日、冬期が12月8日~22日の約2週間である。小笠原では9月12日~10月3日の3週間である。

発生源寄与の推定にあたっては、アンダーセンサンプラーの構成を1段、4段及びバックアップの3段構成として、それぞれに石英繊維ろ紙及びテフロンろ紙を装着し、4段(50%カットオフ粒径7~2.1 $\mu$ m)で粗大粒子

を、バックアップ(同2.1 $\mu$ m以下)で微小粒子を採取した。測定地点は、前記の環境科学研究所、多摩測定局のほか練馬北側測定局(練馬区北町)及び大原測定局(渋谷区笹塚)の4地点である。採取期間は各測定地点とも、春期が1988年5月9日~13日、夏期が7月21日~25日、秋期が11月21日~25日及び冬期が1989年1月9日~13日である。

(2) 分析方法

ア 炭素成分

捕集して秤量後の石英繊維ろ紙の約1/6を元素状炭素及び有機炭素成分の分析に供した。これら炭素成分の分析は、赤外熱処理炉を持ち、発生する二酸化炭素(以下、CO<sub>2</sub>と表記する)を非分散型赤外線吸収法(NDIR法)で定量する分析装置を用いた。窒素ガスと空気の混合気流中に試料を挿入し、設定温度が350°Cで5分間に生成したCO<sub>2</sub>から求めた炭素量を有機炭素(Cao)、900°C以上で生じるそれから得たものを元素状炭素(Cae)とした。この分析方法における変動係数は、1/12に分割した捕集ろ紙を用いて10回の繰り返し分析を行って再現性を調べたところでは、元素状炭素、有機炭素とも約5%であった。

ところで、前報告までは、元素状炭素及び有機炭素の分析は加熱炉を増設した元素分析計(CHN計)を用いていた。有機炭素と元素状炭素を区別する設定温度、設定時間とも同等ではあるが、この元素分析計では設定温度を一定に保つには若干問題があることが指摘されており、有機炭素及び元素状炭素の測定値に年度による変動が予想される。

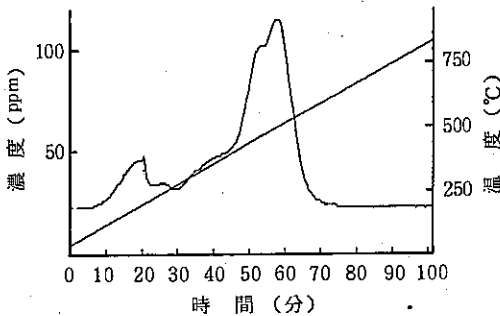


図1 昇温時におけるCO<sub>2</sub>の濃度変化

図1は、赤外熱処理炉を持つ本装置を用いて、試料の雰囲気温度を毎分8°Cの割合で室温から850°C前後まで上昇させた場合の、排出ガス中のCO<sub>2</sub>の濃度変化を示している。試料の雰囲気温度が350°C前後では、CO<sub>2</sub>の濃度は緩やかではあるが上昇し続けており、この温度からのわずかなずれも求める有機炭素量に影響を及ぼすものと考えられる。そこで、設定時間は5分間で一定として、有機炭素と元素状炭素とを区別する試料雰囲気の設定温度を250°Cから450°Cまで変化させた際の、全炭素中に占める有機炭素の割合を350°Cでのそれを1として示したのが図2である。これによれば、設定温度が350°Cから20°C上昇すると、測定値は2割程度高くなることが認められた。これらのことから、今年度の有機炭素濃度は、前年度のそれに比べて低めの値となることが推測される。実際、同一試料について本装置と元素分析計で得られた分析値を比較すると、全炭素に占める有機炭素の割合は、前者の方が後者よりも粗大側で2~3割程度(n=8)、微小側で2~4割程度(n=8)低くなることが認められた。

イ 金属成分

アルミニウム、マンガン、バナジウム及びナトリウムは、試料を捕集したテフロンろ紙の1/4を放射化分析法で分析した。

ウ 水溶性成分

硝酸イオン、硫酸イオン、アンモニウムイオン、それにカリウムとカルシウムは、テフロンろ紙の1/4をイオンクロマトグラフを用いて分析した。

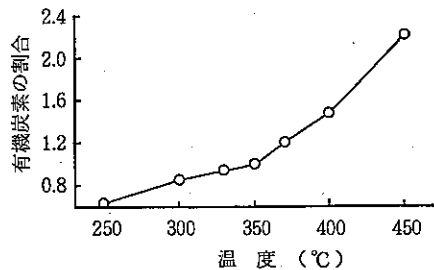


図2 全炭素に占める有機炭素の割合の温度変化  
注: 350°Cでの値を1とした。

### 3 結果及び考察

#### (1) 粒径分布

##### ア 元素状炭素

4地点、2季節における元素状炭素の粒径分布を図3に、小笠原でのそれは有機炭素の粒径分布とともに図4に示した。主としてディーゼル自動車排ガスに起因するといわれる元素状炭素は、夏期においては都心部の環境科学研究所では微小側にピークを持つ一山型に近い粒径分布だが、郊外の多摩測定局と福生測定局及び山間部の小笠原では二山型の分布を示した。しかも、この分布は、都心から離れるにしたがって粗大側のピークが明確となる傾向であった。東京の南、1000km離れた海洋上に位置する、非汚染地域の小笠原での粒径分布は、捕集期間が1カ月以上も遅れ、季節的には秋に入っているが、粗大側に高いピークを持ち、微小側にもピークの見られる二山型であった。このように、夏期においては発生源から遠く離れるにしたがって人為起源の寄与が大きいと指摘されている微小側のピークが相対的に小さく、自然起源の寄与が高いと考えられている粗大側のピークが大きくなる傾向を示した。冬期は夏期とは逆に、郊外の2地点及び山間部の小笠原では一山型に近い分布を示すが、都心部の環境科学研究所では粗大側にもピークの見られる二山型の分布となった。次に、濃度の地域的、季節的傾向についてみると、夏期においては都心部と郊外とでは

ほとんど同程度であり、小笠原にいたってもさほど減少していないことが認められた。これは、小笠原では、夏期においては冬期に比較して自動車の走行台数が著しく増大すること、及び南よりの風が卓越して都心部や臨海地域の汚染質が流れ込み易いことが一因と考えられる。したがって、冬期においては都心から郊外2地点までの濃度低下はわずかであるが、山間部の小笠原では低い値となった。小笠原では9月12日からの調査の前6日間についても測定して図4に示した。これによれば、粗大側

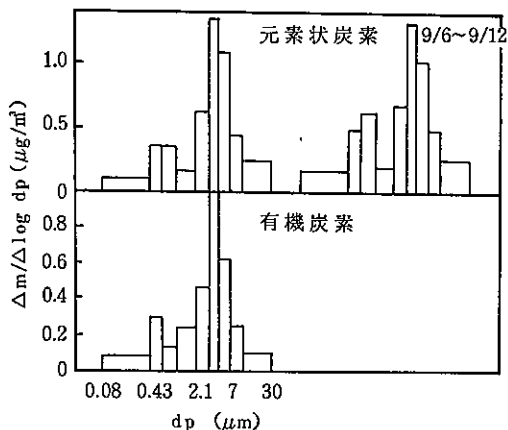


図4 小笠原における炭素成分の粒径分布

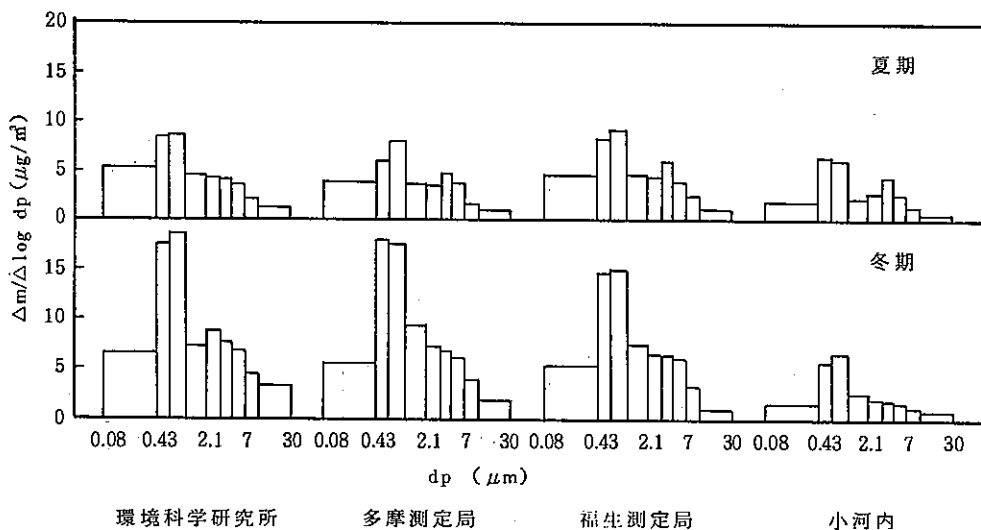


図3 元素状炭素の粒径分布

の濃度はほとんど変わらないが、微小側では2倍近い差が認められた。この濃度はわずかではあるが、島外の汚染地域からの移流が考えられる。季節的には、環境科学研究所と郊外の2地点では夏期よりも冬期の方が高濃度であるが、小河内では微小側は同程度で粗大側では夏期の方が高い値となった。これは先にも触れた、夏期にこの地域に増大する自動車走行に伴う発塵も一因と推定される。

イ 有機炭素

有機炭素の粒径分布を図5に示した。夏期においては、いずれの地点も粗大側に若干高いピークを持つ二山型の粒径分布となり、山間部にあっては粗大側に明確なピークを形作っている。小笠原では更に粗大側のピークが相対的に高い二山型の分布となった。夏期における粒径分布の地域的な傾向は、元素炭素の場合と同様に都心から遠く離れるにしたがって自然起源の寄与が大きいと考えられている粗大側のピークが相対的に高くなる傾向を示した。一方、冬期は微小側に高いピークを持ち、粗大側では肩程度の小さなピークの見られる二山型の分布であった。次に、濃度についてみると、冬期については都心から離れるに連れて粗大側も微小側も減少するが、その減少幅は元素炭素の場合と同様に郊外2地点までは小さく、山間部の小河内で大きかった。このように、冬期における高濃度域が福生測定局辺りにまで及んでいる

ことがうかがわれた。夏期については冬期の場合と大きく異なり、郊外の福生測定局と山間部の小河内では都心部よりも高い値となった。福生測定局以外の3地点については1988年と1987年にも調査している。それらによれば、小河内での調査時期が兩年とも1カ月近くも遅いなど調査時期に違いがあるが、1988年は都心部よりも小河内の方が低く、1987年は同程度であった。しかし、南関東浮遊粒子状物質合同調査結果報告書<sup>6)</sup>によれば、調査年によっては環境科学研究所での濃度よりも埼玉県内の調査地点の方が2倍程度高い値となる場合もあり、気象条件などによってはこのような結果になるものと考えられる。このため、調査4地点、2季節の全炭素に占める有機炭素の割合を粒径別に図6に示したが、小河内と福生測定局では、その割合は夏期においては高い値となった。図から冬期においては調査地点間による差ははっきりせず、4地点ともおおむね20~30%幅の中にある。夏期であっても環境科学研究所と多摩測定局とは有機炭素の割合は冬期とそれほど変わらないことが認められた。このことから、福生測定局及び小河内における有機炭素濃度の増大はガス状物質からの二次生成に伴う影響が大きいものと予想される。また、特に小河内では夏期に活発な植物の活動の寄与も考えられる。なお、微小側ほど有機炭素の割合が減少する傾向は、微小側での人為起源の影響の大きさを反映しているものと考えられる。季節的に

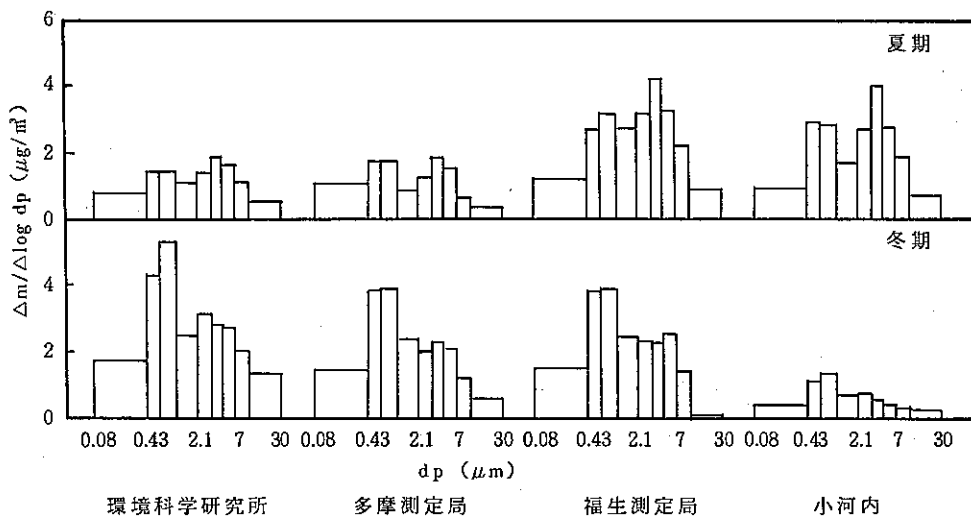


図5 有機炭素の粒径分布

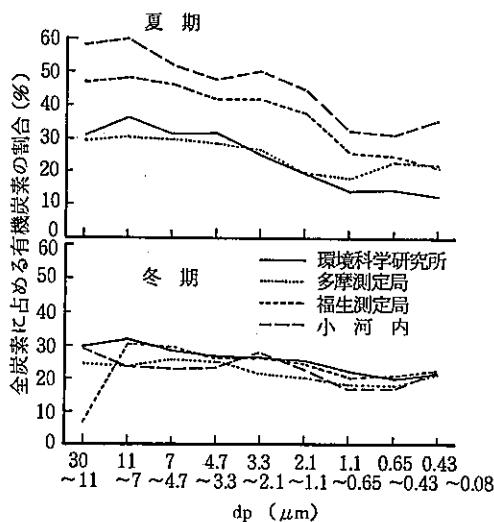


図6 粒径別の全炭素に占める有機炭素の割合

は環境科学研究所と多摩測定局では冬期が高く、福生測定局ではおおむね同程度で、小河内では夏期の方が数倍高い値となり、この傾向からも夏期における有機炭素の二次生成がうかがわれた。

ウ その他

土壌の指標元素といわれているアルミニウムやマンガ  
ン、バナジウム、ナトリウムは、既報<sup>3)</sup>とおおむね同様の粒  
径分布であった。今回新たに調査した福生測定局につ  
いて述べると、ナトリウムについて微小側に小さな肩が  
見られることを除けば、多摩測定局と同様の粒径分布を  
示した。また、各金属の濃度も多摩測定局のそれに近い  
値であり、それらは元素状炭素の場合の両者の関係と類  
似していると言える。

(2) 発生源寄与の推定

発生源寄与の算定はリセプターモデルの一つである  
CEB法<sup>4)7)8)9)</sup>で行った。算定に用いた元素はアルミニウム、  
マンガ  
ン、バナジウム、ナトリウム、カリウム、カルシ  
ウム、それに元素状炭素と有機炭素の8項目であり、発  
生源としては土壌(グローバル土壌、東京都内土壌及び  
道路粉塵)、海塩、固定発生源として重油燃焼、鉄鋼工業  
及び廃棄物焼却、それに自動車の8種類とした。各発生  
源における元素の存在比は文献<sup>4)</sup>のとおりであるが、  
自動車の発生源の値は、先の文献で得られているガソ  
リン自動車とディーゼル自動車の発生源寄与率の比で案

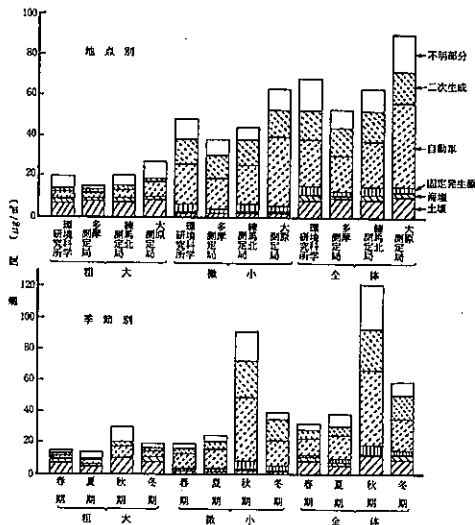


図7 浮遊粒子状物質の地点別、季節別の発生源寄与と濃度

して用いた。また、二次生成粒子には、硝酸イオン、硫  
酸イオン及びアンモニウムイオンと寄与推定の計算で余  
った有機炭素を割り振った。

図7は、浮遊粒子状物質の粗大粒子、微小粒子の粒  
径別に、及び全体での各発生源寄与濃度を、調査地点別  
、季節別に示してある。地点別では、浮遊粒子状物質濃  
度は粗大側、微小側とも、郊外に位置する多摩測定局が  
最も低く、道路近傍の大原測定局が高い。これについて  
発生源別にみると、4地点における土壌、海塩及び二次  
生成粒子の寄与濃度は粗大側、微小側ともほとんど変  
わらず、固定発生源の寄与濃度も大差はなかった。不明  
部分を除外すれば、各地点の浮遊粒子状物質濃度はお  
おむね自動車の寄与濃度の大小によっているといえる  
ことが確認された。続いて、季節別に述べると、浮遊  
粒子状物質濃度は、粗大側、微小側とも春期、夏期が  
低くて秋期が高いが、微小側が顕著で、4倍を越えて  
いる。これは、不明部分を除外すれば、その大部分は自  
動車と二次生成粒子の増加によっていることが認めら  
れた。

次に、各発生源別にみると、土壌粒子は粗大側が微  
小側に比べて平均して約5倍も濃度が高く、この粒子が  
物理的過程によって生じていることがうかがわれた。粗  
大側では地点間の差は余りなく、季節的には夏期が低  
めで、空気の乾燥する冬期がやや高い値であった。海  
塩粒子も物理的過程から生じると考えられ、粗大側が  
3倍程度高

濃度であった。季節的には秋期が低めであり、地点別では海岸線から最も離れた多摩測定局が低かった。固定発生源粒子は前二者とは異なり、その寄与濃度は微小側に著しく偏っている。これは、この粒子が燃焼等の化学過程を経て生成することをうかがわせる。地点別では環境科学研究所と練馬北側測定局が高く、多摩測定局が低めであり、季節的には春期、夏期が低くて、秋期が高濃度であった。寄与濃度の最も高い自動車粒子は生成過程からして微小側に多いが、粗大側にも相当量が存在する推定結果となり、それは土壌に次いで高い寄与濃度であった。地点別では大原測定局が他の3地点の2倍近く高い値であり、季節的には秋期が著しく高かった。二次生成粒子もその生成機構からして微小側が多いが、粗大側も少なからぬ濃度を示した。この粒子は地点間の差が余りなかった。季節的には秋期が高濃度であった。

表は、浮遊粒子状物質の発生源寄与率の平均値が示してある。この推定方法で説明される、各種発生源の浮遊

与率が増大する傾向であった。

#### 4 ま と め

浮遊粒子状物質は、都内においては秋から冬にかけて高濃度日が見れるが、浮遊粒子状物質の主要な成分である元素炭素の濃度も冬期が高く、環境科学研究所から福生測定局まではそれほどの濃度低下はみられない。その粒径分布は微小側にピークのある一山型かそれに近い分布であり、人為起源の影響が予想される。夏期は都心部から小河内までの濃度変化は少ないが、人為起源によると考えられる微小側のピークが相対的に減少するので、郊外から山間部では二山型の粒径分布となった。有機炭素は二山型の粒径分布を示した。その濃度は元素炭素の場合と異なり、夏期においては都心部よりも郊外の福生測定局や山間部の方が高い値となり、したがって、この両地点では夏期は冬期と同程度かそれよりも高い値となった。これは、有機炭素の一部はガス状物質からの二次生成によって生じているためと考えられる。

各種発生源の浮遊粒子状物質への寄与率は、自動車がいちばん高いが、二次生成も大きな値を示した。今後は、不明部分の解明とともに、有機炭素を含めた二次生成粒子についても検討を加えていく必要がある。

表 浮遊粒子状物質の発生源寄与率の平均値

粒 径 発生源	粗 大 7~2 $\mu$ m	微 小 2 $\mu$ m以下	全 体 7 $\mu$ m以下
土 壌	39.0	4.3	16.0
海 塩	11.7	1.7	5.4
固定発生源	1.1	7.5	5.3
自 動 車	17.8	45.6	35.7
二 次 生 成	11.5	24.9	20.8
不 明 部 分	18.9	16.0	16.8

単位：%

注：平均値は、季節別の寄与率から求めた。

粒子状物質への寄与率の和は、粗大側が81% (61~99%, n=14, 環境科学研究所と大原測定局の春期は欠測)で、微小側が84% (76~95%)であった。発生源別に述べると、粗大側では土壌が39%を占め、次いで自動車が18%で、海塩と二次生成が共に12%であった。微小側では自動車が46%を占め、二次生成も25%に達し、固定発生源が7%、土壌が4%であった。全体では自動車の寄与が36%で最も高く、次いで二次生成が21%、土壌が16%で、海塩が5%であった。固定発生源としては鉄鋼工業が2.2%、廃棄物焼却が2.1%、重油燃焼が1.0%となっている。これらの値は文献4)と比較して不明部分の増加が見られるが、自動車と土壌の寄与率が低下し、二次生成の寄

#### 参 考 文 献

- 1) 秋山 薫ら：東京都内における浮遊粒子状物質中の炭素成分の粒径分布，東京都環境科学研究所年報1990, p.63.
- 2) 伊瀬洋昭ら：ステップ昇温による炭素成分の熱分析，東京都環境科学研究所年報1989, p.103.
- 3) 吉岡秀俊ら：東京都における粒子状物質中の Al, Mn, V, Na 及び Cl の粒径分布，東京都環境科学研究所年報1990, p.59.
- 4) 芳住邦雄ら：東京都における浮遊粒子状物質へのリセプターモデルによる発生源寄与の評価，東京都環境科学研究所年報1989, p.3.
- 5) 石井康一郎ら：浮遊粒子状物質中の炭素成分の粒径分布，東京都環境科学研究所年報1989, p.79.
- 6) 一都三県公害防止協議会：昭和61年度南関東浮遊粒子状物質合同調査結果報告書，昭和62年度同報告書及び昭和63年度同報告書，昭和63年3月，平成元年3月及び平成2年3月。

- 7) 溝畑 朗ら：塚における大気浮遊粒子状物質中の諸元素の発生源の同定 (I), 大気汚染学会誌, 15, p.198 (1980).
- 8) 内藤季和ら：千葉県の大気浮遊粒子状物質の起源の推定, 千葉県公害研究所研究報告, 15, p.1 (1983).
- 9) 千葉県公害研究所：浮遊粒子状物質発生源寄与率調査 (中間報告, 中間報告その2及び中間報告その3), 昭和59年12月, 昭和61年9月及び昭和62年7月. ほか