

論文

浮遊粒子状物質中の有機炭素成分の二次生成について

秋山 薫 吉岡 秀俊 泉川 碩雄  
鎌滝 裕輝 渡邊 武春 古明地 哲人  
朝来野 国彦

要 旨

浮遊粒子状物質中の主要な成分である炭素成分のうち、有機炭素成分は一次発生源の他にガス状物質からの二次生成にも由来すると考えられている。そこで、全炭素に占める有機炭素の割合の季節的、地域的特性などを把握し、有機炭素成分の二次的生成量の推定を試みた。その結果、全炭素に占める有機炭素の割合は、季節的には夏期が高いこと、地域的には冬期には地域間の差がほとんど見られないのに反して夏期には都心部の一次発生源から遠ざかるにつれて高まることなどから、有機炭素成分の二次的生成が認められた。そこで、夏期と冬期における元素状炭素に対する有機炭素の比から夏期における有機炭素成分の二次的生成量を推定した。それによれば、有機二次生成粒子は都心部から山間部へと遠ざかるにつれて増加する傾向を示した。山間部の小河内では有機二次生成粒子は全有機炭素の48~79%に達することが認められた。

1 はじめに

大気中の浮遊粒子状物質は、その発生源が人為起源や自然起源ばかりでなく、ガス状物質から大気中で二次的に生成される成分を含めて多岐にわたることから、その組成も多様である。この主要な組成は炭素成分であり、東京都にあっては3割近くを占めている。この内、元素状炭素は自動車（主としてディーゼル車）に由来すると推定される<sup>1)</sup>が、有機炭素成分については自動車や土壌などの発生源以外の由来も推定する必要が認められ<sup>2)</sup>、一部は二次生成に由来すると予想されている<sup>3)4)5)</sup>。

そこで、本報告では、この有機炭素成分の全炭素に占める割合の季節的、地域的特性や捕集高度特性、及び粒径特性などを検討し、夏期の有機炭素成分の二次的生成量について現象的に把握したので報告する。

2 調 査

(1) 試料採取

浮遊粒子状物質の捕集は、アンダーセン・ローボリウムサンプラーあるいはハイボリウムサンプラーで行った。前者の場合には、装置の捕集段数を9段、又は3段（1段、4段、バックアップフィルターの構成）に設定し、概ね1週間（都心部や郊外）から3週間（小笠原）捕集した。後者の装置による捕集は、1日（都心部）から3

日間（山間部や小笠原）である。いずれも捕集ろ紙は石英繊維ろ紙（Pallflex 2500QAT-UP）である。これらの調査は1989年から1992年にかけて実施した。

(2) 分析方法

炭素成分の分析は熱的方法で行った。試料は酸素存在下窒素気流中に挿入し、設定温度が350℃で5分間に生成した二酸化炭素量から求めた炭素量を有機炭素、続いて900℃以上に設定して得られた炭素成分を元素状炭素とした。全炭素はこれらの和として求めた。ところで、有機炭素の分析値は測定方法に依存し、熱的方法に限っても設定温度などによって異なった値となることから、全炭素に占める有機炭素の割合と熱処理温度との関係を図1に示しておく。熱処理時間はそれぞれ5分間である。

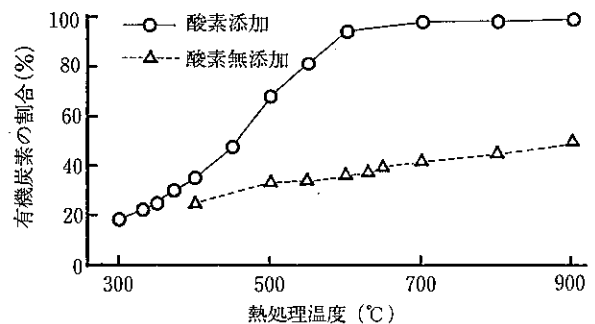


図1 全炭素に占める有機炭素の割合と熱処理温度

筆者らの方法で得られた有機炭素の分析値は、例えば酸素無添加600℃前後での測定値よりも低い値となることが認められる。

### 3 結果と考察

#### (1) 全炭素に占める有機炭素の割合

##### ア 季節的、地域的特徴

都心部の環境科学研究所、都心部から約50km離れた山間部の小河内貯水池、及び東京の南へ約1000kmの海洋上に位置する小笠原諸島父島における浮遊粒子状物質中の全炭素に占める有機炭素の割合の推移を図1に示した。有機炭素の割合は、都心部の環境科学研究所では20%前後の値だが、小河内貯水池では40%以上の値も見られるなどいずれも高い値を示した。小笠原では環境科学研究所よりも低い値も見られるが、概ね高い値を示し、特に夏期が顕著であった。次に、図2から季節変化につ

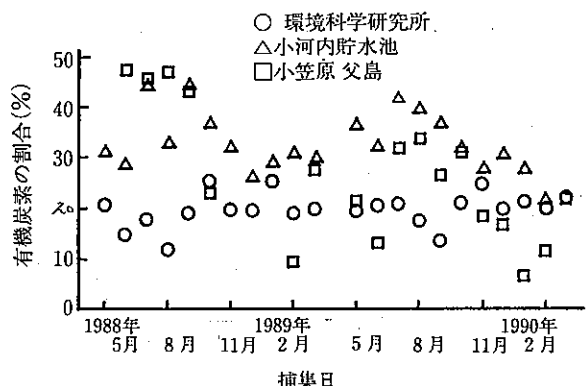


図2 環境科学研究所、小河内及び小笠原における全炭素に占める有機炭素の割合の推移

いて見ると、環境科学研究所では比較的少ないが、小河内貯水池では明瞭に認められ、それは夏期が高く、冬期が低いという傾向であった。この傾向は、小笠原では更に顕著であった。このように、有機炭素の割合は一次発生源から遠く離れた山間部の小河内貯水池や小笠原で高いこと、また、光化学反応などが発生し易い夏期に顕著であることから、有機炭素成分についてはガス状物質からの二次生成が推定される。

##### イ 捕集高度とその特徴

東京タワーで調査した浮遊粒子状物質の捕集地点の高度と有機炭素の割合の推移を図3に示した。捕集高度は25m、125m、225mの3地点である。全炭素に占める有機炭素の割合は、捕集高度の上昇につれて高くなるという結果とはならなかった。しかし、捕集高度と元素状炭

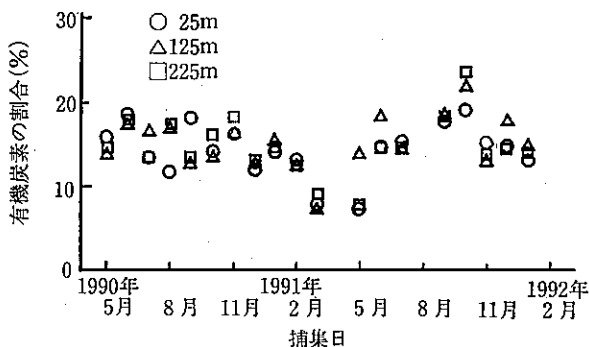


図3 東京タワーにおける捕集高度別の全炭素に占める有機炭素の割合の推移

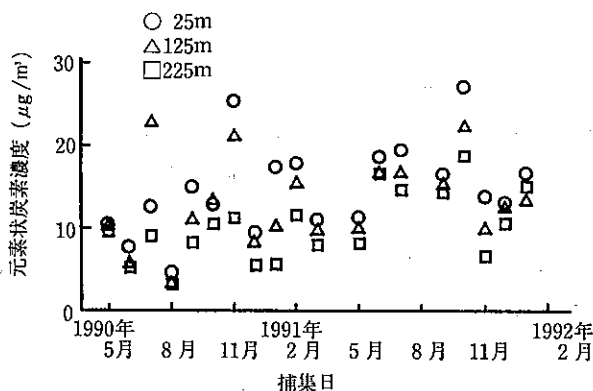


図4 東京タワーにおける捕集高度別の浮遊粒子状物質中の元素状炭素濃度の推移

素濃度との関係を示した図4によれば、元素状炭素濃度は捕集高度の上昇につれて減少する傾向が認められる。この傾向は、元素状炭素が主として自動車排出粒子に由来することを考慮すれば、粒径の大きな粒子ほど顕著なものと考えられる。一方、都内における浮遊粒子状物質の粒径別の全炭素に占める有機炭素の割合は、図7及び図8から明らかなように微小粒子ほど低くなる傾向にある。これらのことから、有機炭素の割合が捕集高度の上昇にしたがって低くならないのは、有機炭素成分の二次的生成を予想させる。

##### ウ 道路沿道とその特徴

道路沿道での全炭素に占める有機炭素の割合を、都心部や郊外での例と共に図5に示した。有機炭素の割合は、道路沿道にあっても差が認められ、それは夏期において明瞭となる。環7通りと目白通りとが交わる交差点内の陸橋下にある豊玉測定局の有機炭素の割合は、通過する自動車の排出粒子の影響を強く受けているものと考えられ、都内全体として浮遊粒子状物質濃度の減少する夏期ほど低い値となった。一方、同じ道路沿道にあっても都心に位置し、ディーゼル自動車の走行台数の少ない日

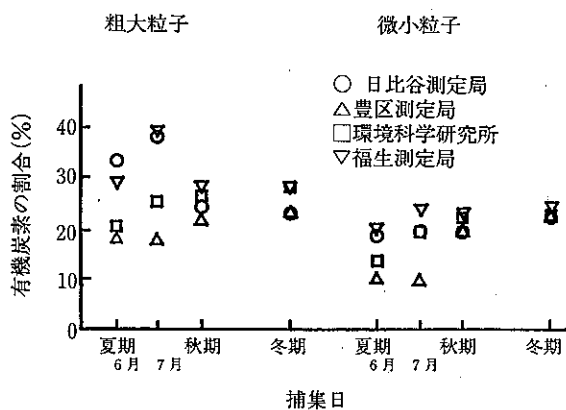


図5 道路沿道と都心部や郊外における全炭素に占める有機炭素の割合

比谷測定局では有機炭素の割合はむしろ高い値を示し、郊外の福生測定局に近い割合であった。このことから、道路沿道における有機炭素の割合の推定には更なる調査の必要が認められた。次に、粒径別の有機炭素の割合について図6に示した。環7通りに面する柿の木坂測定局の例であるが、微小粒子ほど有機炭素の割合は低くなり、自動車排出粒子の特徴を現しているものと考えられる。

エ 粒径別の特徴

粒径別の全炭素に占める有機炭素の割合は、図6～図8に示した。季節変化を示した図7によれば、粒径別の有機炭素の割合は都心部、郊外とも、季節によらず概ね同様の傾向が認められた。この傾向は、道路沿道におけるそれと類似していると考えられた。夏期と冬期との有機炭素の割合の差はこの両地点では余り明確ではないが、図8に示したように、郊外の福生測定局や山間部では調査した年によっては大きな差が認められた。特に1989年の調査例が顕著であり、夏期においては都心部の環境科学研究所と郊外の多摩測定局が低く、郊外の福生測定局

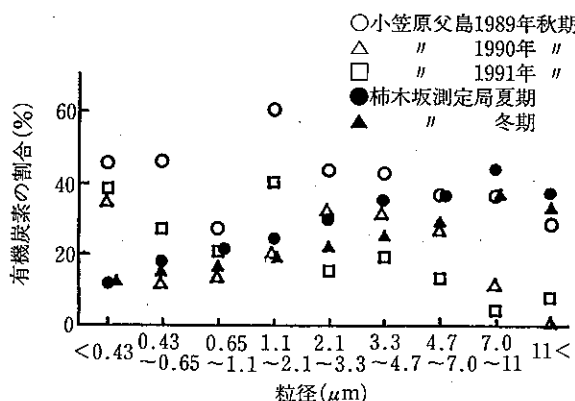


図6 小笠原及び道路沿道における粒径別の全炭素に占める有機炭素の割合

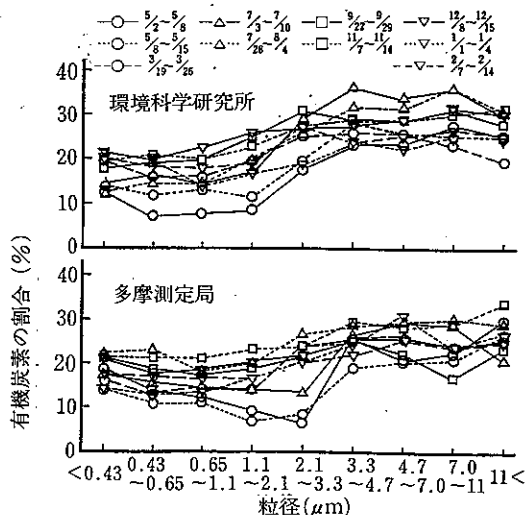


図7 都心部及び郊外における粒径別の全炭素に占める有機炭素の割合と季節変化

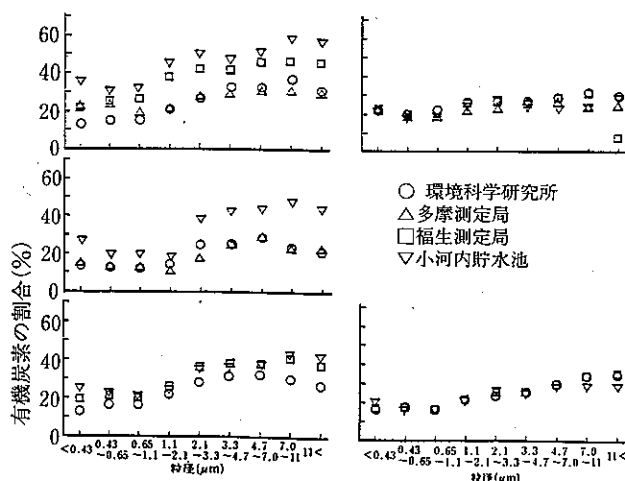


図8 都心部、郊外及び山間部における粒径別の全炭素に占める有機炭素の割合

ではそれらよりも高い割合を示し、山間部では更に高くなる傾向であった。この傾向は各粒径範囲で認められた。これは、冬期にあつては4地点間の差がほとんど認められないことと対比的であった。このように、全炭素に占める有機炭素の割合は、冬期にあつては都心部、郊外及び山間部での地点間の差が現れないこと、一方夏期にあつては冬期に比べて高く、しかも一次発生源から遠く離れるにしたがって上昇することから、有機二次生成粒子の存在がうかがわれる。

有機二次生成粒子は、その生成過程から予想すれば微小粒子側に多いと推定されるが、山間部の小河内にあつても、有機炭素の割合の粒径別傾向は都心部や郊外と変わらず、微小粒子側での割合が特に高まることもなかった。これは、一方では一次発生源の影響が山間部にも及

んでいることを現しているものと考えられる。これに反し、東京から南に約1000km離れ、一次発生源の影響は少ないと考えられる小笠原では、図6に示したように粒径別の有機炭素の割合は微小粒子側で高まる傾向が見られ、二次生成粒子の特徴の一端が覗かれた。

(2) 有機二次生成粒子の推定

筆者らは、前報<sup>2)</sup>において二次生成粒子の粒径分布を示したところであるが、これには発生源寄与率の推定で過剰となった有機炭素成分を加えてある。しかし、この推定計算では、発生源側のデータが粒径別に得られていないことから、得られた結果には一定の限界も認められた。そこで、ここでは粒径別の値が求められている環境データから有機二次生成粒子の推定を試みた。推定は、元素状炭素の主たる発生源が自動車と考えられることから、道路沿道における元素状炭素と有機炭素との比を有機二次生成粒子が含まれない値とみなして、これに対して過剰となる有機炭素を有機二次生成粒子とするには、(2)のウの項で述べたように地点間の差が認められるので、今回は各調査地点の冬期における元素状炭素に対する有機炭素の比をその地点における有機二次生成粒子の含まれない値とみなし、夏期におけるこの比から過剰となる有機炭素を有機二次生成粒子とみなすことよって行った。したがって、夏期に相対的に多くの有機炭素粒子を排出する発生源や植物活動に伴う変動などは考慮されないことになる。

それによれば、全炭素に占める有機炭素の割合の夏期と冬期の差が大きかった1989年の例では、推定された有機二次生成粒子の粒径分布は図9の通りである。都心部や郊外の多摩測定局では生成量は少なく、郊外の福生測定局や山間部の一次発生源から遠く離れた地点では増加していることがうかがわれる。しかし、粘径分布は山間部では二山型だが、粗大側のピークが高いこと、また福生測定局では微小側のピークが認められないことなど不明な点も多い。次に、図10はこの時の全有機炭素に占める二次生成有機炭素の割合を示してある。郊外の福生測定局や山間部で高くなる傾向が認められ、特に山間部では著しく、有機炭素の48%から79%が二次生成有機炭素と推定された。しかし、その割合の粒径別傾向は微小粒子ほど低下するなど、不明な点もある。今後は、道路沿道などにおける調査から自動車排出粒子中の炭素成分の粒径特性の把握や有機炭素成分の一次発生源の把握などの課

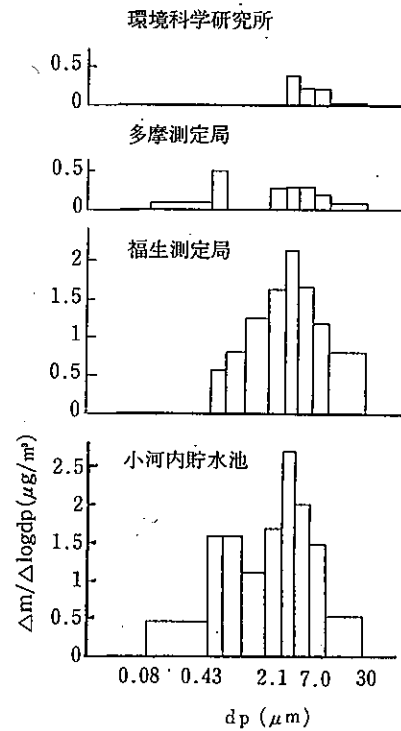


図9 夏期における推定された有機二次生成粒子の粒径分布

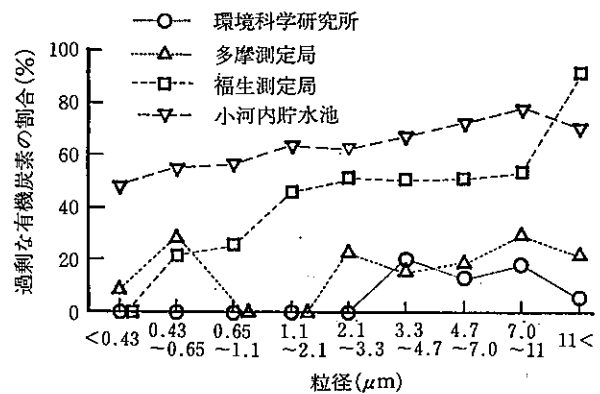


図10 夏期における粒径別の有機炭素に占める有機二次生成粒子の割合

題もあるが、本調査から夏期においては、気象条件によっては浮遊粒子状物質中の有機炭素成分中には多くの二次生成粒子が含まれているものと考えられる。

4 まとめ

浮遊粒子状物質中の全炭素に占める有機炭素成分の割合は、気温の上昇する夏期が高い値を示した。地域的に見ると、冬期は地域間の差はほとんど見られないが、有機炭素の割合の増える夏期は都心部から遠ざかるほど高まる傾向を示した。次に、東京タワーにおける調査では

炭素成分の濃度は捕集高度の上昇につれて減少するにもかかわらず、全炭素に占める有機炭素の割合は変化しないことが認められた。また、ディーゼル自動車の走行台数の多い道路沿道では全炭素に占める有機炭素の割合が相対的に低いことも認められた。このように、一次発生源から遠ざかるにつれて全炭素に占める有機炭素の割合が高くなる傾向から、有機炭素成分の二次的生成が現象的に確認された。

そこで、冬期における元素状炭素に対する有機炭素の比を二次生成の認められない値とみなして、夏期における有機炭素成分の二次的生成量を推定した。それによれば、有機二次生成粒子は都心部から郊外、山間部へと遠ざかるにつれて増加し、山間部の小河内では全有機炭素の48~79%に達した。この粒径分布は二山型の分布を示した。

#### 参考文献

- 1) 秋山薫ら：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、東京都環境科学研究所年報1991、p.71-77.
- 2) 秋山薫ら：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季節特性、及び各種発生源粒子の粒径分布の推定、東京都環境科学研究所年報1992、p.44-53.
- 3) 坂本和彦ら：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、1、p.52-59 (1986).
- 4) 植田洋匡：大気汚染長距離輸送時のエアロゾルの挙動、エアロゾル研究、3、3、p.178-186 (1988).
- 5) 薩摩林光ら：大気汚染物質長距離輸送時のジカルボン酸の挙動、大気汚染学会誌、24、4、p.264-269 (1989).

---

#### On Secondary Formation of Organic Carbon Component in Ambient Particulate Matter

Kaoru Akiyama, Hidetoshi Yoshioka,  
Sekio Izumikawa, Hiroki Kamataki,  
Takeharu Watanabe, Tetsuhito Komeiji  
and Kunihiko Asakuno

Organic carbon, one of main components in ambient particulate matter is considered to result secondary formation as well as the source. Accordingly, organic carbon ratio to total carbon was grasped seasonal and local characteristics, and then an amount of secondary formation of organic particulate matter was tried to estimate. Consequently, organic carbon ratio to total carbon was higher in summer than in winter. In local, it was higher in the mountainous place than in a center of Tokyo in summer against it differed little from place to place in winter. Estimating secondary formation of organic particulate matter, it was increased as far as a center of Tokyo. In mountainous place, it was amounted to 48~79% of total organic carbon.