

### 3. 粉じん中の炭素系成分の測定に関する研究

#### — 低温灰化法による検討 —

Estimation of Carbonaceous Material in TSP by Low Temperature Ashing.

井上 康明 Yasuaki INOUE  
林 久 緒 Hisao HAYASHI  
永田 正信 Masanobu NAGATA  
寺部 本次 Motoji TERABE

#### 1. はじめに

浮遊粉じんによる大気汚染を評価するとき、High-Volume Air Sampler (Hi-Vol) で得られた試料について、主として総粉じん量 (TSP)、水溶性成分、金属成分及び多環芳香族炭化水素 (PAH) 等の測定が行われてきた。視程減少を主体としたスモッグ時の主要汚染物質を考える場合、粉じん中の炭素系成分\* (C.M.) や、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  などの二次生成物質について、更に十分な研究をする必要がある。

近年、米国を中心として諸外国でも CMB 法 (Chemical Mass Balance Method) による各種粉じん発生源の環境への寄与率の研究や、粉じんの Characterization の研究が数多くなされているが、Cooper ら<sup>1)</sup>によると、炭素系成分が粉じん中の 10~30% を占め、粉じん中の主要成分の一つとして注目されている。

粉じん中の Carbon を分類すると、Non Carbonate-Carbon (Elemental Carbon, Volatile Carbon)、Carbonate-Carbon ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) 等、種々な形で存在しており、それらの分析法やデータも数多く報告されている。<sup>2, 3, 4)</sup>

又、炭素系成分の主な発生源としては、固定発生源からの燃焼排ガス、ディーゼル車からの黒煙等種々な燃焼過程が考えられ、粉じん中の炭素系成分のほとんどが人為的に発生していると思われる。又、人為的な発生源以外では、植物由来の花粉等が考えられる。

そこで、今回粉じんの主成分の一つである炭素系成分による汚染を評価する目的で、低温灰化減量 (LTA-Loss) と低温灰化による水溶性成分の減量 (W.S.LTA-Loss) に着目し、炭素系成分を求める方法を実験的に検討したところ、意義ある結果が得られたので報告する。又、この方法を用いて、Hi-Vol で定期的に測定している川崎市内の大気粉じん試料から炭素系成分を求めたので、その結果についても併せて報告する。

\* ここで炭素系成分とは、主として有機性物質、元素状炭素を含み、汚染指標とするもので、本報告による図表には C.M. (Carbonaceous Material) と略記することとする。

## 2. 実験方法

川崎市においては粉じん中の重金属成分分析の前処理において、有機成分の処理のために低温灰化を行ってきたが、この低温灰化減量には炭素系成分の減量に加え、硫酸塩、硝酸塩等の水溶性成分の減量も当然考えられる。すなわち、低温灰化減量より炭素系成分を求めるためには水溶性成分の灰化による減量を考慮に入れ補正する必要がある。<sup>5)</sup>

- 1) 試料採取は川崎市内3か所（公害研究所：川崎市田島町，中原区役所：中原区小杉町，生田浄水場：多摩区生田）において，Hi-Vol にガラス繊維ろ紙をとりつけ，毎月2回，24時間採取した。試料採取期間は昭和51年4月～昭和55年3月であった。
- 2) 低温灰化装置としてIPC-1001B型を用い，灰化条件としてRF出力100W，O<sub>2</sub>流量150mℓ/minで行った。
- 3) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は比濁法，NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は2.4キシレノール法，Cl<sup>-</sup>はチオシアン酸第二水銀法，NH<sub>4</sub><sup>+</sup>はインドフェノール法で分析を行った。

## 3. 実 験

以下に，低温灰化装置の灰化条件，及び水溶性成分の低温灰化減量，炭素系成分の評価方法について述べる。

### 3・1 低温灰化減量の測定条件実験

低温灰化減量の測定にあたり，低温灰化装置の灰化条件や，ろ紙の恒量等の検討を行い次の結果を得た。

#### 1) チャンバ内温度の確認実験

低温灰化温度は通常150～200℃との報告<sup>(6)</sup>があるが，低温灰化温度は水溶性成分の低温灰化減量にも影響があると思われるので，低温灰化装置のチャンバ内温度を測定し，経時的な温度変化を調べた。その結果を図1に示した。サンプルを入れた場合，及び入れない場合のいずれにおいても，運転後10～20分で温度は一定となり，RF出力100W，O<sub>2</sub>150mℓ/minの条件においては150℃～170℃であることが確認された。

#### 2) 低温灰化後のろ紙の重量変化

低温灰化後のろ紙の重量変化を見るために，Hi-Vol 実試料（Sample Filter）A，B，C，3枚，未使用ろ紙（Blank Filter）1枚の各々から円型カッターにより，それぞれのろ紙から数検体をカットし，低温灰化後，恒温湿室内（25℃，50％）に20日間放置し秤量した。それらの結果を低温灰化減量の重量変化として図2に示した。

Sample Filter においてはA，B，Cとも重量の変化は少なく，低温灰化後1日目の重量に対し5％程度の変化であった。従って，灰化後のろ紙は2～3日の放置で十分恒量に達すると判断できた。

Blank Filter の重量変化はSample Filter に比べ，恒量に達する日数はかなり長いようであるが，バラツキは少なく，Blank 値の補正を行えば問題は無い。従って，Blank Filter においても，Sample Filter 同様，低温灰化後3日目の秤量値から減量を求め，Blank 値と

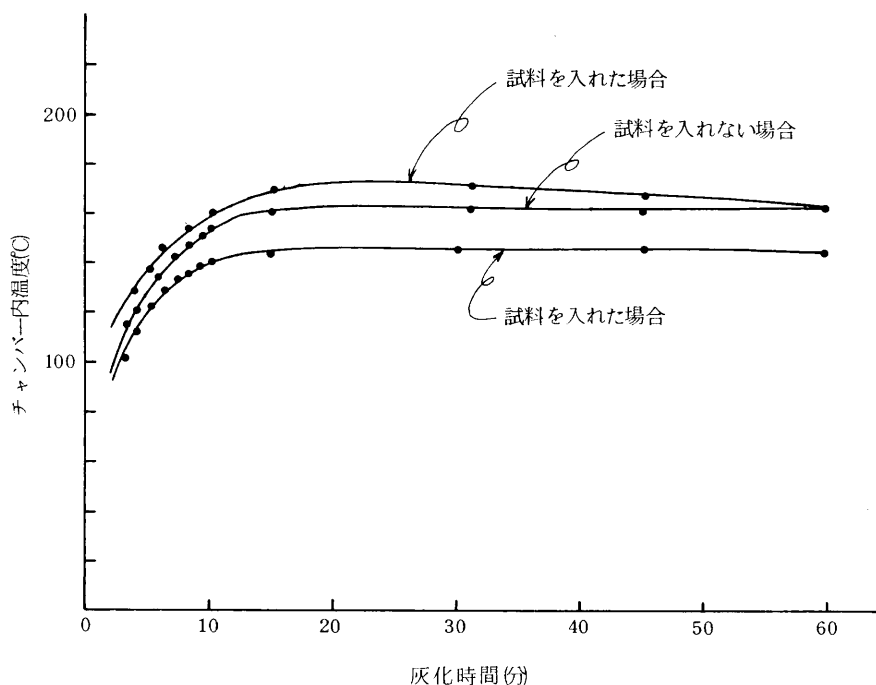


図1 灰化時間と低温灰化装置内温度の関係

した。Blank値は47mmφ Filter (17.3cm<sup>2</sup>)に対し、0.71mg程度であり、低温灰化減量の測定にあってはこれを差し引いた。

### 3・2 低温灰化後の水溶性成分の低温灰化減量

前項で測定された低温灰化減量は、上述したように、炭素系成分以外に水溶性成分の低温灰化減量も含まれており、炭素系成分の測定には得られた低温灰

化減量から水溶性成分の低温灰化減量を差し引かなければならない。

Draftzら<sup>7)</sup>は、低温灰化減量から粉じん中の $\text{SO}_4^{2-}$ の値に基づいて算出した $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 量を差し引いて炭素系成分を求めているが、本実験では粉じん中に含まれる $\text{SO}_4^{2-}$ 以外の主な水溶性成分 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ などの低温灰化前後の変化について検討した。

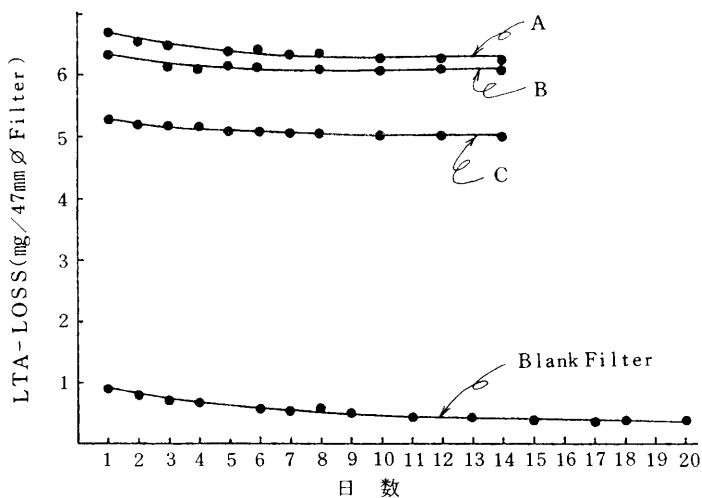


図2 恒温恒湿内下における放置時間と灰化減量の関係

1) 低温灰化時間による低温灰化減量，水溶性成分の低温灰化減量の変化

図3に低温灰化前及び低温灰化時間を変えて得られた検体中の水溶性成分を測定し，低温灰化時間による灰化効率を示した。

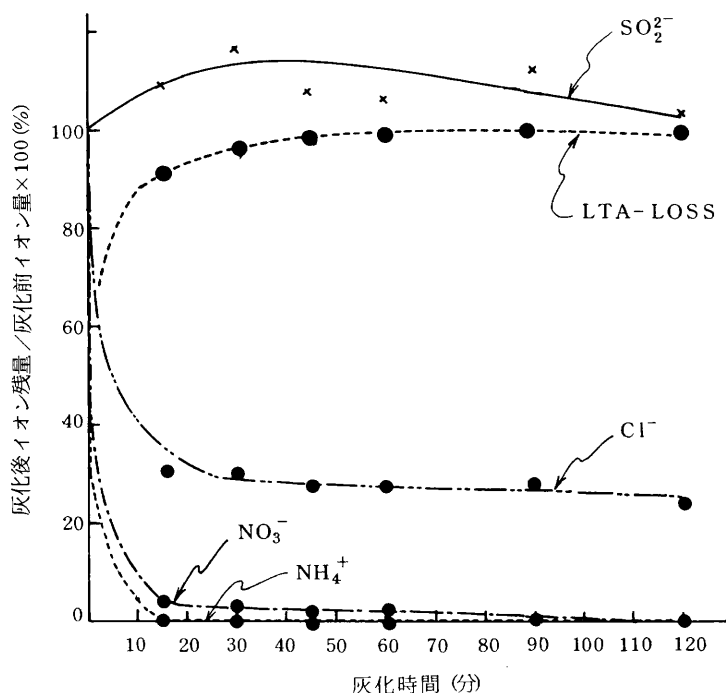


図3 灰化時間と水溶性成分残量率，LTA-Loss 変化率

低温灰化減量，水溶性成分の低温灰化減量の灰化効率を時間との関係で測定したところ，低温灰化減量では45分間，水溶性成分のうちNO<sub>3</sub><sup>-</sup>，Cl<sup>-</sup>，NH<sub>4</sub><sup>+</sup>については15～30分間の灰化時間で一定になることが判明した。

しかし，SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>では時間に関係なく低温灰化処理で，減少は見られなかった。

2) 低温灰化後の粉じん中の水溶性成分残量

図4においては，Hi-Vol 試料による低温灰化後の各イオン残量の低温灰化前の各イオンに対する割合を示した。

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の残量割合はほとんどの試料で5%以下であり，NH<sub>4</sub><sup>+</sup>のほとんどは低温灰化により飛散すると考えられる。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>，Cl<sup>-</sup>は試料によって，イオン残量割合が異なり，NO<sub>3</sub><sup>-</sup>では2～45%，Cl<sup>-</sup>では2～73%とかなり幅広く残量割合が変化していた。このことから粉じん中の硝酸塩，塩化物は多種の化合物の形で含有されていると考えられる。

各イオンの代表的な化合物について，低温灰化減量を調べた結果を表1に示した。

この結果のとおり，NaCl，Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，NaNO<sub>3</sub>などのナトリウム塩では低温灰化により，ほとんど減量しなかったが，(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>，NH<sub>4</sub>Clなどのアンモニウム塩では減

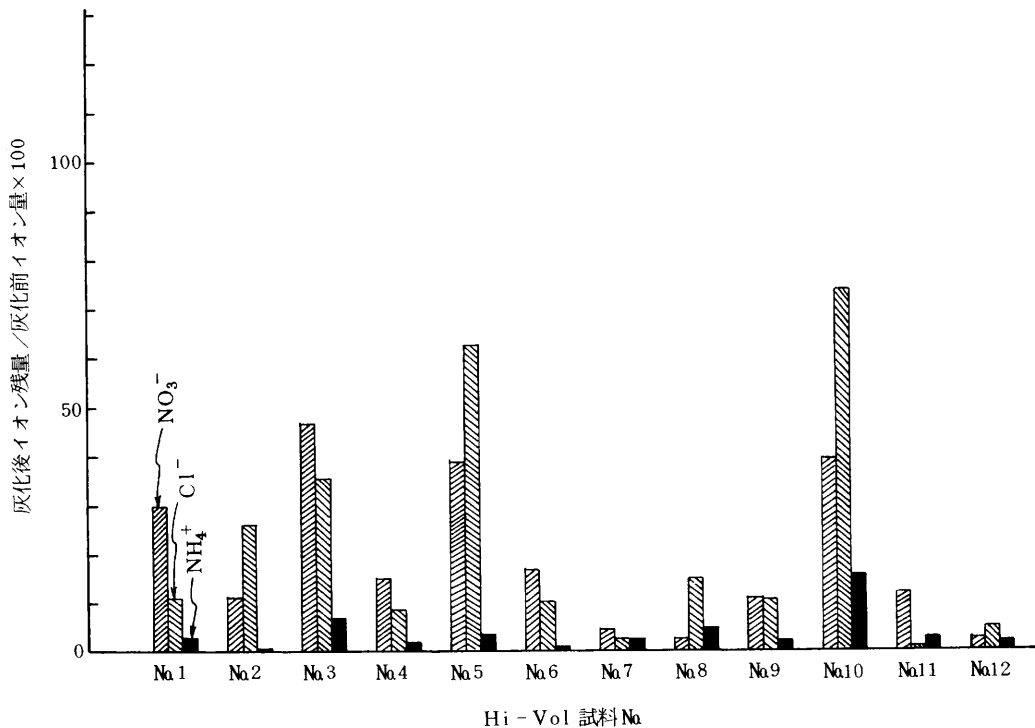


図4 種々のHi-Vol試料における水溶性成分の灰化後イオン残量の割合

表1 各種塩類の低温灰化による減量

化合物	M. P *	低温灰化後の変化	チャンバ内温度
NaCl	800.4 °C	増減無し	152 °C
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	884 °C	〃	152 °C
NaNO <sub>3</sub>	308 °C	〃	176 °C
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	513 °C <sup>1)</sup>	微量ではあるが減少した	176 °C
NH <sub>4</sub> Cl	338 °C <sup>2)</sup>	全て飛散した	153 °C
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	170 °C	〃	153 °C

\* M. P. 理化学辞典より

1) 封管中のM. P. 2) 昇華温度

量が見られた。

これらの結果を総合すると、低温灰化で飛散した硝酸塩、塩化物はNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>Clであると考えられる。又、残存したCl<sup>-</sup>はNaCl等の海塩粒子であるとも考えられる。これらのことは原らによっても報告<sup>8)</sup>されている。

### 3.3 炭素系成分の評価方法(水溶性成分の低温灰化減量とイオンとの関係から)

同一試料を用い、低温灰化前後の水溶性成分を分析して得られた  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  の低温灰化減量の合計を水溶性成分の低温灰化減量とし、低温灰化前の各イオン濃度との関係について検討した。なお、ここでは  $\text{SO}_4^{2-}$  は減量しないと仮定し、水溶性成分の低温灰化減量を次式で求めることにした。

$$\text{W.S.LTA-Loss} = \text{Cl}^- \text{ 減量} + \text{NO}_3^- \text{ 減量} + \text{NH}_4^+ \text{ 減量}$$

しかるに種々検討の結果、 $[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} (\text{SO}_4^{2-}) + [\text{NH}_4\text{NO}_3]$  の算出値と、上式で算出した水溶性成分の低温灰化減量との間に図5に示すような関係が得られ、図で明らかのように、相関係数  $r = 0.94$ 、回帰式  $y = 0.96x - 2.5$  となりよい対応を示していた。

なお、Draftzらが水溶性成分の低温灰化減量の index としてあげている  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^{**}$  と水溶性成分の低温灰化減量の関係を算出すると図6のようになり、上記の方がより適切であることが判明した。

従って、今回の検討結果より低温灰化減量から炭素系成分を求める方法として、以下のようにならず、水溶性成分の低温灰化減量を求め、ついで炭素系成分を算出することができる。

$$\text{W.S.LTA-Loss} = \{ [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} (\text{SO}_4^{2-}) + [\text{NH}_4\text{NO}_3] \} \times 0.96 - 2.5$$

$$\text{C.M.} = (\text{LTA-Loss}) - (\text{W.S.LTA-Loss})$$

#### 4. 川崎市における炭素系成分の調査結果

昭和51年4月～昭和55年3月に、川崎市内3か所で捕集したHi-Vol試料について、前述した方法により、炭素系成分を算出した結果についてのべる。

表2には4年間の総粉じん量、低温灰化減量、炭素系成分の平均値、最高値及び最低値を地点別濃度で示した。又、低温灰化減量と炭素系成分については粉じん中の含量でも示した。表3には地点別の、炭素系成分の季節別平均値を示した。図7には地点別の4年間平均による月別推移、又、昭和52年に公研屋上(田島町)で採取した試料中の、総粉じん量、炭素系成分の濃度、及び、炭素系成分の粉じん中の含量の推移を図9に示した。これらの結果から次のことが考察された。

\*  $[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} (\text{SO}_4^{2-}) + [\text{NH}_4\text{NO}_3]$  とは灰化前のHi-Vol試料における  $\text{SO}_4^{2-}$  と当量の  $[\text{NH}_4^+]_{\text{量}}$  と、 $\text{NO}_3^-$  と当量の  $[\text{NH}_4\text{NO}_3]$  量の和である。

\*\*  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  とは灰化前のHi-Vol試料における  $\text{SO}_4^{2-}$  と当量の  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  である。

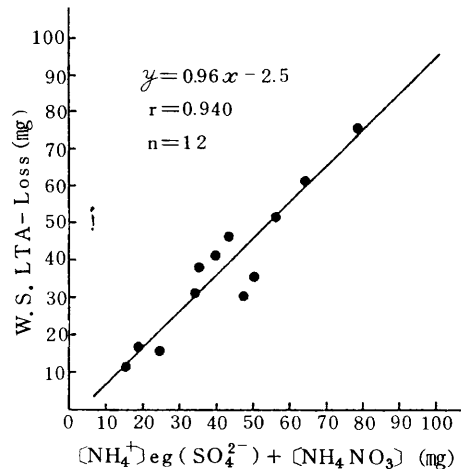


図5 W.S.LTA-Lossと  $[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} (\text{SO}_4^{2-}) + [\text{NH}_4\text{NO}_3]$  との関係

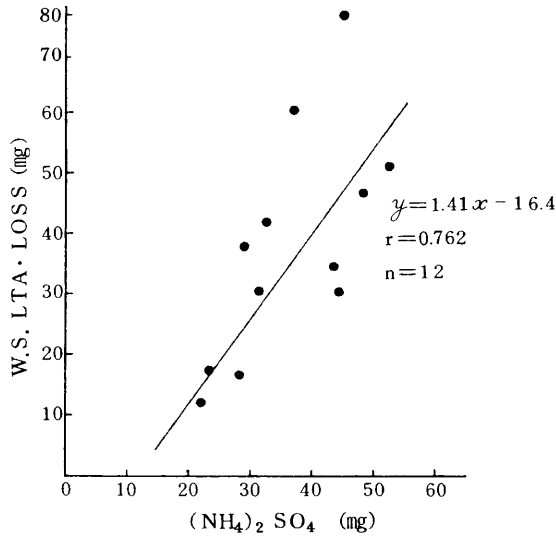


図6 W.S. LTA-Lossと $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の関係  
(但し $\text{SO}_4^{2-}$ から $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を求めた)

表2 炭素系成分の測定結果(昭和51年4月~55年3月)

	田 島 n = 88			中 原 n = 88			生 田 n = 90		
	Max	Min	Ave	Max	Min	Ave	Max	Min	Ave
T.S.P ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	488	52	148	356	54	135	667	36	120
LTA-Loss ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) - (%)	206 (56)	6 (11)	45 (28)	189 (56)	6 (9)	43 (29)	128 (57)	4 (11)	38 (30)
C.M. ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) (%)	180 (47)	1 (2)	30 (18)	165 (46)	0 (0)	28 (18)	117 (48)	0 (0)	24 (19)

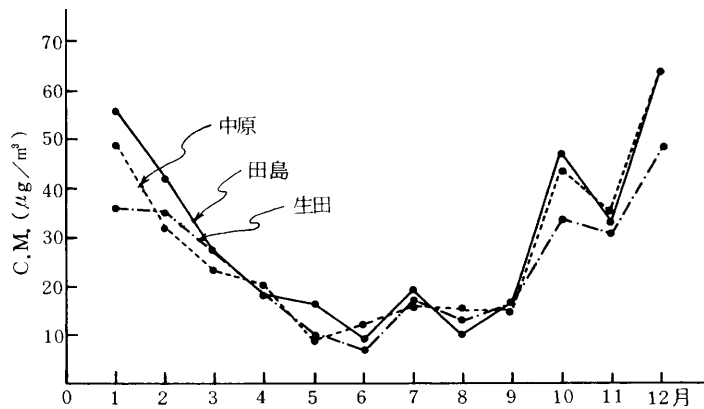


図7 川崎市内における炭素系成分の月別推移(4年間平均)

表3 炭素系成分の季節別平均結果

	田 島	中 原	生 田	Ave .
春 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	19	17	18	18
(%)	(13)	(14)	(16)	(14)
夏 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	13	14	12	13
(%)	(11)	(13)	(13)	(12)
秋 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	32	31	27	30
(%)	(22)	(21)	(22)	(22)
冬 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	54	49	40	48
(%)	(26)	(25)	(26)	(26)

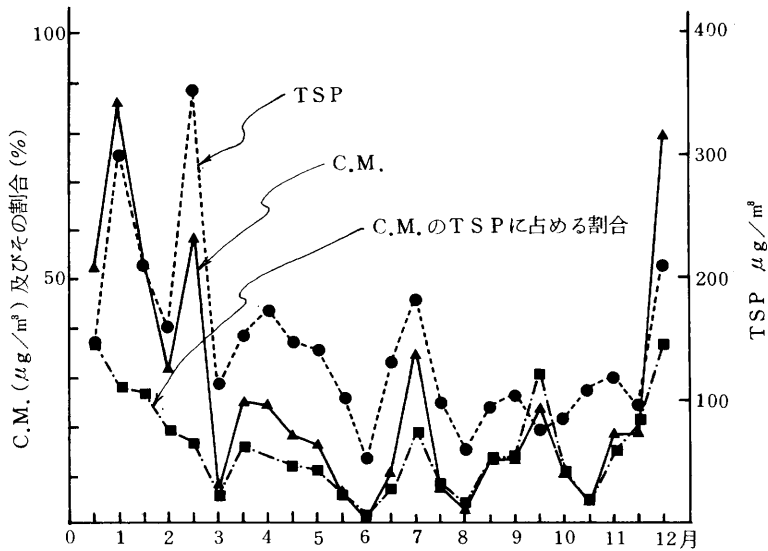


図8 昭和52年の田島における炭素系成分の月別推移

川崎市で過去4年間捕集した粉じん試料中の炭素系成分濃度の平均値及び、季節別平均値を見ると、地点間の差はほとんど無い。又、粉じん中の含量でもあまり地点間の差はみられなかった。ただし、図7の各地点の月別変化を見ると、1月、10月、12月に生田だけが他の地点より若干10～20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  低い濃度を示した。

炭素系成分の濃度及び粉じん中の含量は夏より秋冬の方が高く、濃度においては冬は夏の4倍近く、又、粉じん中の含量でも冬は夏の2倍以上の値であった。

又、図8で田島における推移を見ると、炭素系成分、総粉じん量、及び粉じん中の炭素系成分の含量が、同様の変化パターンを示していた。



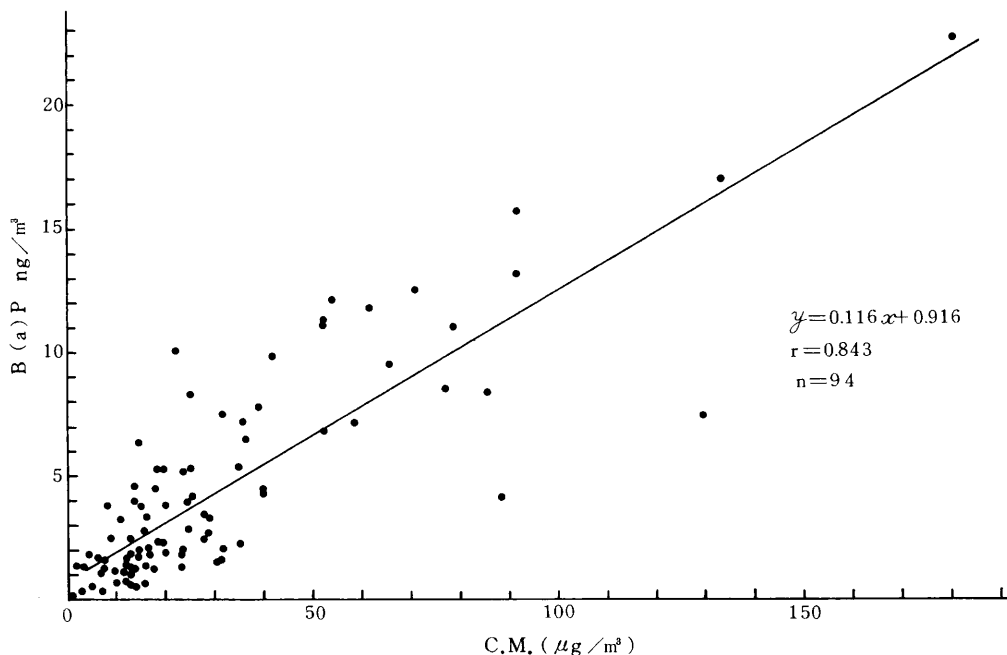


図9 炭素系成分とB(a)Pの関係(田島:昭和51年4月~55年3月)

図9には、炭素系成分とB(a)Pの関係を示した。炭素系成分とB(a)Pの相関係数は $r = 0.84$ と高く、比較的良好な相関を示していた。

## 5. まとめ

- (1) 炭素系成分の4年間の平均濃度は、あまり地域差は無く、 $24 \sim 30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。
- (2) 粉じん中の炭素系成分の含量においても地域差はあまり見られず、含量の平均は約20%近い値であった。

Cooper らの報告<sup>1)</sup>では炭素系成分の粉じん中の含量は、総粉じん中で約25%、微小粉じん中で約35%とあり、比較的一致した値を示していた。

- (3) 炭素系成分とB(a)Pの相関は比較的高い結果( $r = 0.84$ )が得られた。
- (4) 水溶性成分( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ )の低温灰化減量においては、 $\text{SO}_4^{2-}$ は減量せず、 $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ においては、その減量割合が試料によって大きく異なり、 $\text{NO}_3^-$ では55~98%、 $\text{Cl}^-$ では27~98%を示していた。

このことは、 $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ の粉じん中の化合物として考えられるもののうち、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ などのアンモニウム塩が、低温灰化により減量するものと思われる。

又、低温灰化における $\text{NH}_4^+$ の飛散減量割合は95%以上であった。

- (5) 通常のHi-Volによる浮遊粉じん測定において水溶性成分を分析しているの、低温灰化減量を求めれば、炭素系成分が容易に算定できるため、上記の方法は有用と考える。

## 5. 参考文献

- 1) John A. Cooper, John G. Watsou and James J. Huntzicker : Summary of The Portland Aerosol Characterization Study (PACS) 4-1979
- 2) Ved P. Kukeja and John L. Bove : Determination of Free Carbon Collected on High-Volume Glass Fiber Filter : Environ. Science & Technol. 10(2), 187~189, 1976
- 3) P. K Mueller, R.W. Mosley and L. B. Pierce : Chemical Composition of Pasadena Aerosol by Particle Size and Time of Day : Journal of Colloid and Interface Science 39(1), 235~239, 1972
- 4) Bruce R Appel, Paul Colodny and Jerome J. Wesolowski : Analysis of Carbonaceous Materials in Southern California Atmospheric Aerosols : Environ. Science & Technol. 10(4), 359~363, 1976
- 5) 永田他 : 川崎市における浮遊粉じんに関する研究 - 低温灰化法による有機粉じんの検討 - : 第22回大気汚染学会要旨集170, 1981
- 6) 及川紀久雄 : 酸素プラズマ低温灰化法とその問題点 : 環境と測定技術, 4(12), 53~60, 1977
- 7) Katherine Severin and Ronald G. Draftz : A Particulate Matter Study for The Metropolitan Baltimore Intrastate Air Quality Control Region - Final Report, 95~129,
- 8) 原他 : 大気エアロゾル中の無機イオンの粒度分布 (V) 微小粒子領域の無機化合物 : 第22回大気汚染学会要旨集510, 1981