

# ディーゼル車規制による大気粉塵中炭素起源組成への影響 - 元素状炭素、放射性炭素同位体比を用いた検討 -

環境システムコース・環境プロセス工学  
36658 村本 淳

## 1. 緒言及び目的

現在、浮遊粒子状物質 (SPM) や窒素酸化物 (NOx) による大気汚染は深刻な状況となっている。特に SPM は大気中に長時間留まり、高濃度で肺や器官などに沈着して呼吸器に悪影響を与えるほか、発ガン性や花粉症などへの健康被害が懸念されている。SPM 濃度は一般局ならびに自排局でここ近年横ばいである上、環境基準達成率は依然として低い。

この状況を受けて、一都三県では 2003 年より SPM 排出基準に適合しないディーゼル車の運行を禁止するディーゼル車走行規制を実施した。これにより、東京都環境局は、「自動車排出ガスの影響を強く受ける道路沿道に設置した設定局の SPM による大気汚染が大幅に改善された」と報告している (2004 年 8 月)。しかし、SPM 濃度は天候や季節による変動が大きいため、短期的な濃度変化の情報のみからはディーゼル車規制の影響を検討する根拠として不十分であると考えられる。

本研究では、ディーゼル車規制による大気汚染改善効果を、気象要因に左右されにくい炭素成分を指標として評価を行う。ディーゼル車排出粒子には高濃度の元素状炭素 (elemental carbon, EC) が含まれており、健康影響や地球温暖化への影響も懸念されていることから、EC を指標とした解析を行う。ここでは、粉塵中総炭素 (total carbon, TC) に占める EC 割合 (EC/TC) と放射性炭素同位体 ( $^{14}\text{C}$ ) に着目する。 $^{14}\text{C}$  は化石燃料起源 - バイオマス起源炭素の大気粉塵への寄与の指標 (percent modern carbon, pMC) である。ディーゼル車規制による炭素成分組成の変化が反映されれば、ディーゼル車規制後には総炭素に占める EC 割合は減少し、pMC は上昇すると考えられる。

## 2. サンプリング

2002 年 4 月から 2004 年 8 月までの隔月に、

東京都港区白金台の国立保健医療科学院屋上で 1 週間、ハイポリウムアンダーセンサンプラー (AH-600, Sibata 製) を用いて大気粉塵中 PM を粒径別 (<1.1, 1.1-2.0, 2.0-3.3, 3.3-7.0, >7.0 $\mu\text{m}$ ) にサンプリングした (総流量 5705  $\text{m}^3$ )。また、並行してハイポリウムエアサンプラー (HV-1000, 同社製) で TSP (Total Suspended Particulates) を捕集した (総流量 1008 $\text{m}^3$ )。フィルタは炭素成分のコンタミネーションを防ぐため、あらかじめ 850 で 3h 前焼きした石英フィルタを用いた。

## 3. 粉塵濃度による評価

微小粒径 (<1.1 $\mu\text{m}$ ) における粉塵濃度の時系列データを Fig.1 に示す。ディーゼル車規制が施行された 2003 年 10 月以降は、直後の 10 月と 12 月に平均以上の濃度が見られたものの、その後は減少の傾向を示したが、有意な減少ではなかった。2003 年 10 月のデータのように、粉塵濃度は変動が大きく、これはおそらく気象などの要因が関連しているものと考えられ、したがって粉塵濃度を指標として規制の影響を評価するのは困難であることが再確認された。

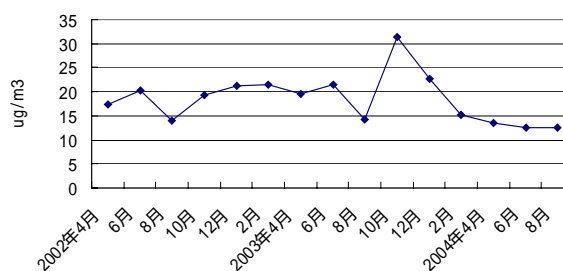


Fig.1 微小粒径における粉塵濃度変化

## 4. EC/TC による評価

ディーゼル排出粒子に含まれる総炭素中 EC 割合は約 62% と高いため、ディーゼル車規制によって EC/TC は減少すると仮定される。

捕集した大気粉塵中 EC および有機炭素 (organic carbon, OC) の定量には炭素成分分析装置 (DRI Model 2001) を用い、ディーゼル車規制によって最も影響があると考えられる微小粒径 (<1.1 $\mu\text{m}$ ) フィルタ (Backup Filter, BF) の炭素成分の経時変化を調べた。ここでは、He 100%雰囲気下 550 で揮発する成分中の炭素を OC とし、その後 He 98%O<sub>2</sub> 2%雰囲気下で 800 で加熱して得られる CO<sub>2</sub> 中の炭素を EC とした。総炭素(total carbon, TC)は EC+OC によって求めた。

BF と対照として粗大粒径側フィルタ (>7.0 $\mu\text{m}$ ) の EC/TC 推移を Fig.2 に、EC/TC に季節変動がありうることを考慮してディーゼル車規制開始の 2003 年 10 月前後の月について、2002 年あるいは 2004 年と 2003 年を比較したものを Fig.3 に示す。規制後は BF の EC/TC が低下傾向にあるように見受けられたので、規制前後の EC/TC を独立した t 検定で、規制前後の同月の比較を対応した t 検定で、統計解析を行った。結果として、ディーゼル車規制後の EC/TC の低下に関し、では有意差が確認され、では低下傾向は明らかだが、統計的にはぎりぎりまで有意でなかった。このように粉塵濃度ではなく、EC/TC 比に着目することで、ディーゼル規制の効果を確認することができた。これはディーゼルに特異的な EC を指標としたことと、比であるために気象などの変動要因が補正されるからであると考えられる。なお粗大側の EC/TC に見られた明瞭な季節変動の原因説明は今後の課題である。

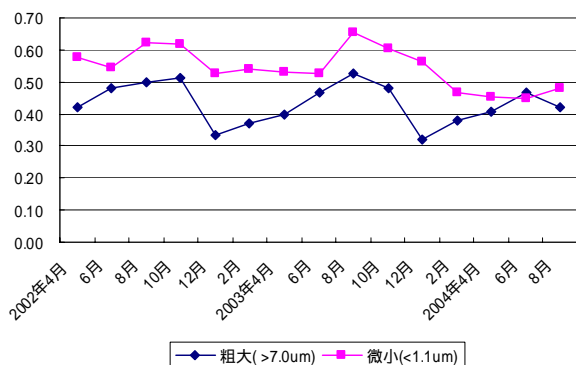


Fig.2 微小粒径における規制前後の EC/TC

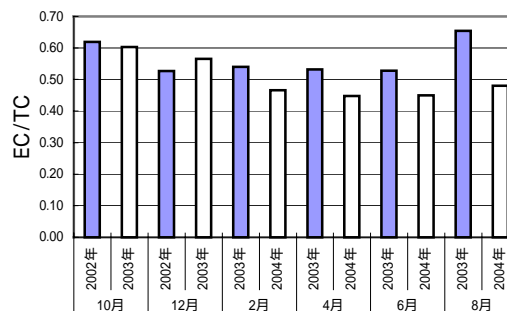


Fig.3 規制前後の EC/TC 同月比較

## 5 EC の pMC による評価

以上の結果により、ディーゼル車規制によって都内大気粉塵中 EC/TC の減少が示唆された。この EC/TC の減少がディーゼル車規制によるものであることを検証するために、バイオマス起源 - 化石燃料起源に切り分けるツールである <sup>14</sup>C に注目した (遠藤 2003)。ディーゼル車が排出する粒子中の EC は化石燃料由来であるから、<sup>14</sup>C を含まない。したがってディーゼル車規制によって大気中のディーゼル粒子量が減ったとすれば、大気粉塵中 EC の <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C は上昇したはずである。この検証のために、大気粉塵中 EC の <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C を測定することとした。しかし、そもそも大気粉塵の <sup>14</sup>C に関する研究はまだ萌芽的であり、大気粉塵から EC のみを分離して <sup>14</sup>C を測定する方法はまだ確立されていない。

### 5.1 EC の分離

大気粉塵から EC のみを分離する方法として柴田は、「800 まで加熱する熱分離法」を最適な方法として検討したが、EC の完全分離には至らなかった。そこで、柴田の使用した装置を改良し、EC の熱分離を改善する方法を考案した。分離装置を Fig.4 に示す。装置はおおまかにガス導入系、試料加熱部、排気系で構成されている。不活性で熱伝導性の高い He ガスをキャリアガスとして導入しながら (流量 50ml)、温度コントローラーで管状ヒーターを 800 まで段階的に加熱した。ここでは、He 分離法と真空分離法を比較するために、2003 年 9 月の BF を用い、加熱時間を 6h に設定して加熱前後

の OC と EC の残留状況を調べた。

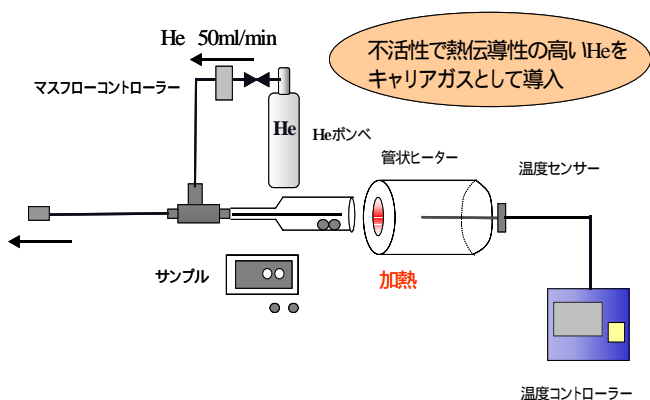


Fig.4 実験装置

加熱分離後の炭素成分残留状況を Fig.5 に示す。He 分離では 6h 加熱することによって、EC 割合が 60% だったものが平均 94% になり、十分に分離することができた。この結果から、He 雰囲気下で、6h 加熱する分離法を最終的な分離法として確立した。

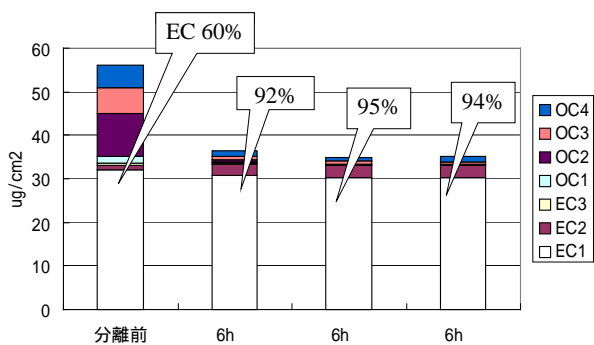


Fig.5 加熱後の炭素成分残留状況

### 5.2 EC の pMC 測定

分離後の EC は炭酸塩の影響を除くために塩酸蒸気に 12h さらした後に、pMC の測定を行った。加熱分離前後に炭素分析計で炭素成分を測定し、EC 濃度を確認した。

pMC の測定方法は以下に示す。フィルタを大容量石英管に入れ、酸化銅 5.0g、還元銅 2.5g および銀箔 0.1g とともに 850 で 2 時間燃焼させた後、真空ラインで CO<sub>2</sub> ガスの精製を行い、

精製された CO<sub>2</sub> ガスを 650 で 8 時間、水素と鉄（触媒）とともに還元させてグラファイトを生成させた後、ターゲットホルダーに挿入して、国立環境研究所加速器質量分析施設（NIES-TERRA）で <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C 比を測定して求めた。

バルク BF（捕集した粉塵に分離などの前処理をしないもの）と熱分離 EC の pMC を Fig.6 に示す。サンプルによっては 6h 加熱分離後に最大 7.2%、平均 3.8% の OC が検出されたが、様々な条件を考慮し補正したところ、どの条件の下の補正値も実験で得られた EC の pMC 値と大きな差がないことが判明した。

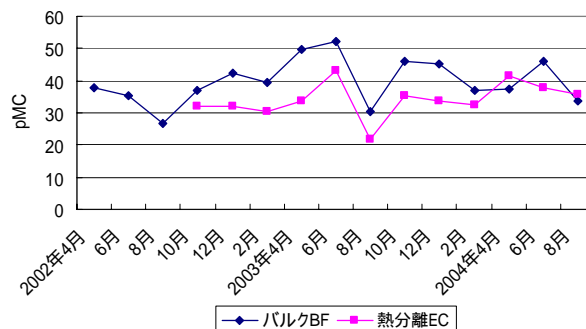


Fig.6 バルク BF と熱分離 EC の pMC

ディーゼル車規制開始後の 10 月前後で統計的に有意な変動ではなかった。これは EC の pMC に季節変動があるためであると考えられる。東京都の SPM 排出インベントリ (2000) からの予測ではディーゼル規制によって EC の pMC は 5~10 程度の上昇が見込まれた。しかし今回得られた EC 中 pMC の月ごとの変動の大きさを見ると、5~10 pMC の上昇は検出できなくても整合性はあると考えられる。これまで考えられてきたように、EC の主要な排出源がディーゼル車や工場などであるとすれば、これらからの排出量は月ごとの変動が少ないと考えられ、今回観測された月ごとの EC の pMC 変動は予想外の大きさであったといえる。

またディーゼル車や工場が主要な排出源であるとすれば、化石燃料の pMC は 0 であるから、EC の pMC は 0 に近い値となるはずである

が、実際には 20～40%のバイオマス起源炭素が存在することも明らかになった。これらの結果は、現在考えられている EC の排出源（ディーゼル車・工場など）以外にも大きな排出源があり、しかもそれはバイオマス起源炭素を多く含むソースであることを示している。このように、大気環境中における EC の排出源はまだ不明なものを含めて多岐にわたっている可能性があるため、ディーゼル規制の影響を議論するには EC の排出源を把握した上で、その pMC で評価する必要があることがわかった。

また、得られている TC と EC の pMC を用い、OC の pMC を計算した。これを大気粉塵中炭素成分に占める発生源組成比に変換したグラフを Fig.7 に示す。この図から、Fig.6 にみられた都市大気中 EC の pMC の月ごとの変動が大きいのは、バイオマス起源の EC は月ごとの変動が少なく、常にほぼ一定の寄与が存在するのに対し、化石燃料起源の EC は月ごとの変動が大きいことであることがわかった。この寄与の主要なものに生ゴミ等の廃棄物焼却や調理、野焼きなどが考えられ、これまでの解析においてはこれらの寄与を過小評価している可能性が示唆された。

また Fig.7 からは化石燃料由来の OC 寄与の月ごとの変動が大きいこと等が見て取れる。

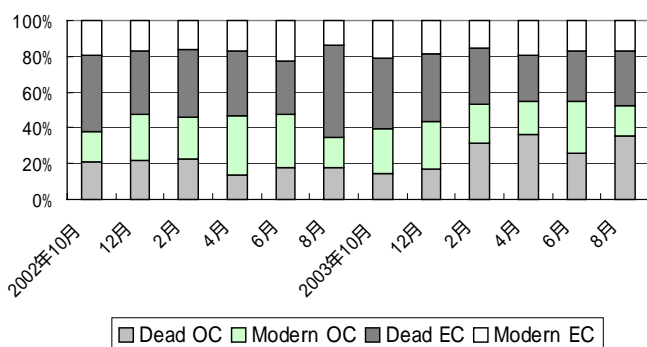


Fig.7 粉塵中炭素における発生源組成比

## 6. まとめ

ディーゼル車規制の大気汚染改善効果を評価するために、ディーゼル粒子に特徴的な成分である元素状炭素 (EC) と、バイオマス起源炭素の指標 (pMC) となる放射性炭素同位体 ( $^{14}\text{C}$ ) を用いて解析を行った。その結果、総炭素に占める EC 割合 (EC/TC) は規制前後で有意な減少を示した。また、EC の分離方法を確立し、pMC を測定したところ、規制前後の値について統計的に有意な変動はなかった。これは予想外に EC の季節ごとの変動が大きいために、ディーゼル規制による影響がその変動に隠れてしまったためだと考えられる。一般に、大気粉塵に含まれる EC の発生源はディーゼル車によるものと考えられてきたが、本研究の結果よりバイオマス燃焼による寄与も大きいことがわかった。このことから、これまでのインベントリでは軽視されがちだった廃棄物焼却や調理、野焼きなどのバイオマス起源炭素の寄与を再評価し、SPM の排出抑制対策を見直す必要が指摘できる。

### 【参考文献】

- ・ L. A. Currie et al., 2000, Evolution and multidisciplinary frontiers of  $^{14}\text{C}$  aerosol science, Radiocarbon, 42, 115-126
- ・ M. Reddy et al., 2002, Radiocarbon as a Tool to Apportion the Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Black Carbon in Environmental Samples, Environ. Sci. Technol., 36, 1774-178
- ・ 遠藤 充雄, 200, 大気粉塵中の元素状炭素の  $^{14}\text{C}$  を用いた発生源解析, 東京大学新領域創成科学研究科修士論文
- ・ 柴田 健, 2004, 東京大学新領域創成科学研究科修士論文
- ・ 平林幹啓, 2004, 東京大学理学系研究科博士論文