特集・大気エアロゾル中の炭素成分

各種発生源中の炭素成分

飯 豊 修 司*・伊 瀬 洋 昭**

1. はじめに

大気浮遊粒子状物質対策において、種々の発生源の寄与を推定する際、特に寄与の大きいディーゼル車の指標元素として元素炭素が適当であり、それに伴い固定発生源の炭素分析も重要となってくる。

そこで、本稿では、炭素成分分析の試み、自動車及び固定発生源（主にボイラー、廃棄物焼却炉）からの炭素成分排出実態並びに示差熱-熱重量分析による熱的特性について報告する。

2. 自動車の炭素成分

2.1 調査方法

2.1.1 試料採取方法

自動車排出ガス中に含まれる炭素成分の排出量を調べる手法には、①実際の走行に類似させて自動車を運転し、排出ガスを採取するシャ-シダイナモメータ試験 ②エンジン単体を用いるエンジンダイナモメータ試験 ③自動車トンネルを巨大な希釈風洞に見たて通行車両の平均的な排出量を調べるトンネル調査手法などが知られている。

ダイナモメータ試験による簡易な調査手法としてはわが国で現在ディーゼル黒煙規制に用いられている反射式スモークメータ法がある。しかし、この方法は、全負荷時または無負荷急加速時に一定量の排出ガスを吸引、ろ紙上に捕集した粒子状物質の黒さを反射率計で計測するため、実走行時の炭素排出量を推定するうえでは適当でない。

そこで、図-1に示すような希釈風洞を用いて排出ガスを空気で希釈し、試料をろ紙上に捕集する方法によって、種々の走行条件別に試験が実施されている。ろ紙には、熱分析に適したシリカ繊維製ろ紙が多く用いられる。

一方、自動車トンネル調査手法は、トンネル内2地点間または入口付近とトンネル内の地点間の濃度差を測定し、換気風量から平均的排出量を算出するものである。この手法は、ダイナモメータ試験で使用する希釈風洞に比べ、希釈倍率が高いため、ほぼ常温で試料採取ができ、試料が高濃度の炭化水素等に曝露されない特徴がある。しかし、路面堆積物の舞い上がり粉じんや摩耗粉じんなどが含まれる点に留意する必要がある。

以下、炭素成分の測定例を中心に述べる。

2.1.2 分析方法

粒子状物質を捕集したろ紙は、20℃、湿度50%で24時間以上恒量後秤量し、15~20φベルトポンチで打ち抜き炭素分析用試料とした。

炭素成分の分析には、加熱炉を増設したCHN型(MT-II型)を用い、He-O₂気流下、白金製ホルダー上の試料を一定温度に5分間保ち、揮発・分解・燃焼生成物を酸化炉でCO₂にしたのち、熱伝導度法により定量した。標準試料には、元素分析用p-ニトロアニリンを用いた。試料の熱特性を検討するため、加熱炉の温度を段階的に昇温させ、生成するCO₂量と試料の黒化度の変化から、熱的分離温度を350℃に設定した。350℃で生成したCO₂量から求めた炭素量を有機炭素(C_{ao})、さらに850~950℃で生成した

2.2 炭素成分排出量

2.2.1 シャ-シダイナモメータ試験¹⁾

54年規制直接噴射式ディーゼルエンジン(排気量1149cc)を搭載した普通貨物車(最大積載量8t)について、アイドリング、定速走行(20~80km/時)及び実走行モード(No. 2.5, 8)で試験した結果を図-2に示す。

総炭素成分(C_t)の排出係数は、定速走行では、20km/時のとき240mg/kmで速度の上昇とともに低減する傾向を示すが、80km/時では逆に270mg/kmに増加した。実走行モードでは、低速車速区分のNo. 2モードで890mg/kmと最も大きな値を示した。C_{ae}は、定速

* 千葉県公害研究所 研究員 Shuuji IITOYO

** 東京都環境科学研究所 研究員 Hiroaki ISE

図-1 粒子状物質採取方法 (シャーシダイナモメータ・希釈風洞使用)

図-2 炭素成分排出係数 (54年規制直噴車11149cc)

(実走行モードの车速区分
(No. 2 6～9 km/時, No. 5. 15～18 km/時, No. 8. 26～32 km/時)

表1 炭素成分排出係数に関する主な報告例

車 種	走行条件	結 果	出 典
ブジョー504D (1975)	FTP, SET, HWFET	粒子状物質～350mg/マイル C成分 64～91%	J.N. Braddock, P.A. Gabele SAE Paper 770168 (1977)
ブジョー504D オペル		Cae成分 粒子状物質の31% Cao10～20%, Cae70～80%	Schreck et.al (1978)
メルセデスベンツ 240D	FTP	粒子状物質 329mg/km C成分 68～74%	C.T.Hare, T.M. Balnes SAE Paper 790424 (1979)
フォルクスワーゲンRabbitD	FTP	粒子状物質 255mg/km C成分 68～74% 有機溶媒可溶成分 6～16%	
RabbitD AudiD	FTP, SET, HWFET	粒子状物質 230～1000mg/マイル C成分約87% Cae 30～80%	A.Postulka et.al SAE Paper 810083 (1981)
触媒ガソリン車	FTP (平地)	Cao 14mg/燃料kg Cae 11mg/燃料kg	Muhlbaier and Williams Particulate Carbon (1982)
ディーゼル車	FTP (平地)	Cao 890mg/燃料kg Cae 3400mg/燃料kg	
8t普通貨物車 (54年規則 直噴式)	定速走行 (20～80km/時) 実走行モード (No 2, 5, 8)	Cao 51～177mg/km Cae 25～124mg/km Cao 106～222mg/km Cae 272～668mg/km	福岡ら 大気汚染学会予稿集(1984)
大型バス (未規制 直噴式)	定速走行 (20～80km/時) 実走行モード (M-15, No 2, 5, 8)	Cao 614～1567mg/km Coe 32～345mg/km Cao 618～1933mg/km Cae 273～482mg/km	
95%ディーゼル車 大型車混入率16.9%	約70km/時 勾配(-4～+4%)	Ct 427mg/km	伊瀬ら 東京都公害研究所年報(1983)

3. 固定発生源の炭素成分

3.1 調査方法

3.1.1 試料採取方法

試料の採取は、JIS Z8808に準じ、シリカ繊維製円筒ろ紙を用いて等速吸引により行った。なお、円筒ろ紙は500℃で6時間加熱前処理して用いた。

3.1.2 分析方法

ばいじんを捕集した円筒ろ紙を110℃で1時間乾燥、1時間デシケータ中で放置後秤量して捕集ばいじん量を求めてから縦方向にほぼ3等分して各々の部分毎にポンチ(打ち抜き面積1cm²)で底部1個及び側面部4個ずつ打ち抜いた。円筒ろ紙を用いたため粒径の大きい粒子のある時及び捕集量の多い時には特にばいじんの偏在があるので、ろ紙の底部と側面部とを分けて炭素分析を行い、その面積比率(底部:側面部=1:4)に応じて算術平均した。なお、円筒ろ紙の有効捕集面積は平均値から50cm²とした。

炭素成分の分析には、元素分析計(日立026型)を用い、He-O₂気流下、白金製ボート上の試料を燃焼炉で揮発・分解・燃焼させ生成物を酸化炉でCO₂にした後、熱伝導度法により定量した。標準試料にはアセト

アニリド、カフェイン及びカーボンブラックを用いた。試料の熱特性を検討するため、発生源試料について300℃空気酸化法、350℃空気酸化法及び450℃加熱分離法(He雰囲気、の3法による比較試験からはほぼ同等の値が得られたので、この中から熱的分離法として試料前処理の容易な300℃空気酸化法に決定した。

300℃で前処理したのち900℃で生成したCO₂量から求めた炭素量をCae、前処理せずに直接900℃で生成したCO₂量から求めた炭素量をCtとして、CtからCaeを差引いた値をCaoとした。

3.2 排出実態

ボイラーは29施設について分析を行い、排ガス処理装置の設置されている施設(9)、処理装置のないA重油専焼施設(7)、処理装置のないB又はC重油専焼施設(13)に三区分して集計した。ボイラーのばいじん濃度や施設の諸元(燃料の種類、排ガス量、排ガス温度、処理装置)を表2に示す。表1のばいじん濃度を全国地方自治体の濃度レベル¹⁾と比較すると、排ガス処理装置の設置されている施設では0.010 g/m³N(表2)と0.019 g/m³N(全国平均 $n=59$)、A重油専焼施設では0.011 g/m³N(表2)と0.006 g/m³N(全国平均 $n=25$)、B又はC重油専焼施設では0.030 g/m³N(表2)と0.035

表 2 調査施設の諸元 (ボイラー)

施設 No	燃料種類	乾き排ガス量 m^3/H	排ガス温度 $^{\circ}\text{C}$	ばいじん濃度 $\text{g}/\text{m}^3\text{N}$	排ガス処理装置 *
1	原油	955000	116	0.009	E P
2	原油	945000	120	0.006	E P
3	Mガス+ C	724000	144	0.002	E P
4	C	208000	140	0.037	E P
5	C+ 副生油	170000	130	0.007	E P
6	副生油+ ガス	89000	100	0.007	E P
7	廃タイヤ	4900	53	0.135	MC+EP+DSFG
8	A	1700	123	0.005	C Y
9	C	5570	239	0.008	MC
			幾何平均	0.010	
10	C+ 副生油	110000	155	0.046	ナシ
11	C	62200	161	0.013	ナシ
12	C+ ガス	54000	130	0.026	ナシ
13	C	27500	155	0.017	ナシ
14	C	15000	197	0.022	ナシ
15	C	11500	255	0.045	ナシ
16	特C	7600	230	0.031	ナシ
17	C	4920	223	0.314	ナシ
18	C	4320	241	0.085	ナシ
19	C	1550	172	0.014	ナシ
20	B	4990	197	0.026	ナシ
21	B	3150	274	0.022	ナシ
22	B	2770	229	0.037	ナシ
			幾何平均	0.033	
23	A	10700	179	0.007	ナシ
24	A	5800	194	0.011	ナシ
25	A	5900	145	0.011	ナシ
26	A	5630	188	0.010	ナシ
27	A	4680	228	0.013	ナシ
28	A	4880	147	0.014	ナシ
29	特A	1900	190	0.013	ナシ
			幾何平均	0.011	

備考 * E P : 電気集塵装置
C Y : サイクロン

MC : マルチサイクロン

DSFG : 排煙脱硫装置

$\text{g}/\text{m}^3\text{N}$ (全国平均 $n=30$) であった。

主に電気集塵装置付きのボイラーのばいじん中炭素

図-5 ばいじん中の炭素含有率 (主に電気集塵装置付きのボイラー)

含有率を図-5に示す。ボイラーのばいじん中炭素成分は、燃焼負荷の影響を受け、特に排ガス処理装置の設置されている施設ではこの傾向が顕著であり、燃焼負荷の高くしかも排ガス量が $50\text{万 m}^3/\text{H}$ を超えるような大規模施設のばいじんはほとんど炭素であった。この理由として大規模施設ほど燃焼室熱負荷 ($\text{kcal}/\text{m}^3 \cdot \text{H}$)が低く、排ガスの滞留時間も長くなり、従って未燃分の燃え切りが良くなってばいじん濃度は低くなるが気相析出形のすすは 1μ 以下の粒子で排ガス処理装置でも捕集されにくいとめと考えられる。

排ガス処理装置なしの重油専焼施設のばいじん中炭素含有率を図-6に示す。図-6の施設は、ほとんど排ガス量が $4\text{万 m}^3/\text{H}$ 以下である。A重油専焼施設ではCao 8%, Cae 52%, Ct 60% ($\sigma=25$)、B又はC重油専焼施設ではCao 6%, Cae 54%, Ct 60% ($\sigma=29$)であり、重油による差はほとんどなかった。

図-6 ばいじん中の炭素含有率 (排ガス処理装置なしの重油専焼ボイラー)

廃棄物焼却炉は、非都市部では一番大きな発生源であることが多い。廃棄物焼却炉のばいじん濃度及び施設の諸元を表 3 に示す。表 3 の平均ばいじん濃度(0.128 g/㎡N)をボイラーと同様に全国平均と比較すると連続炉平均(0.030 g/㎡N, n = 42)よりバッチ炉平均

(0.146 g/㎡N, n = 30)に近い値であった。廃棄物焼却炉のばいじん中の炭素含有率を図-7 に示す。なお、全体平均には放射化分析による多元素分析結果から主要成分の平均値も同時に示した。焼却炉のばいじんは原料依存で灰分が多く、従って、ばいじん濃度が高く

表 3 調査施設の諸元 (廃棄物焼却炉)

施設 No.	乾き排ガス量 m ³ _N /H	排ガス温度 ℃	ばいじん濃度 g/m ² _N	排ガス処理装置 ^{*1}
1	63500	238	0.275	S + MC + E P
2	24400	262	0.020	S + E P
3	21100	302	0.169	S
4	20300	269	0.043	E P
5	15800	243	0.081	洗煙 + MC
6	12400	220	0.362	S + MC
7	10400	243	0.618	S + C Y
8	8800	159	0.051	C Y + S + E P
9	8180	380	5.265	C Y + S + C Y
10	8000	325	0.928	ナシ
11	7480	70	0.162	S
12	3270	305	0.026	C Y
13	20400	241	0.101	E P + K A L M
14	11700	256	0.177	S + E P
TOTAL AVE.			0.128 ^{*2}	

備考 *1 S : スクラバー MC : マルチサイクロン E P : 電気集塵装置
C Y : サイクロン K A L M : 塩化水素除去装置

*2 ばいじん濃度の平均値は、幾何平均値である。但し、施設 No. 9 は異常値として除外した。

図-7 ばいじん中の炭素含有率（廃棄物焼却炉）

なり、炭素成分は Cao 1.4 %, Cae 6.7 %, Ct 8.1 % ($\sigma=11$) と低い値となっている。

その他の施設(ガラス溶融炉, 金属加熱炉, 乾燥炉等)については, 14施設の分析を行い平均 Cao 2.4 %, Cae 6.4 %, Ct 8.8 % ($\sigma=7.6$) と廃棄物焼却炉と同じ程度であった。ばいじん中の炭素含有率を図-8に示す。

また, 各施設の放射化分析による多元素分析結果から, 主要成分等も同時に示した。その他の構成要素として

水可溶性物質が考えられるが, この成分は試料採取時の排ガス温度によってその占める割合が変わってくる。特に排ガス処理装置の設置されていて排ガス温度が100℃以下の場合では, 図-9(千葉県昭和59, 60年度データ)に示すように水可溶性物質の急増からばいじん濃度も著しく増加しており, その結果炭素含有率は逆に低下することになる。

図-8 ばいじん中の元素組成（ボイラー, 廃棄物焼却炉以外の施設）

図-9 ばいじん濃度と排ガス温度との関係(ボイラー、廃棄物焼却炉、ガラス熔融炉以外の施設)

3.3 排出粒子の熱的特性

熱的方法により Cao と Cae を区分する場合に、示差熱-熱重量分析(以下 DTA-TGA と略す)は重要な情報を提供してくれる。なお、ここに示した分析条件は、標準試料 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、示差熱感度 $\pm 250\mu\text{V}$ または $\pm 500\mu\text{V}$ 、熱重量感度 5 または 10mg、昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 、雰囲気は空気中または He 中である。

図-10 に LSC 重油専焼ボイラーから排出されたばいじんの DTA-TGA 曲線を示す。TGA 曲線より $400\sim 600^\circ\text{C}$ にかけて急激に重量減がみられ、DTA 曲線からは 445°C と 535°C にピークのある発熱反応がみられる。元素分析計による結果では、Cae 73%、Cao 6% (300°C で 30 分間の空気酸化法)であった。しかし、DTA 曲線から Cae は、実際には 2 つのピークの合計値として算出されてきていることが予想される。この TGA 曲線の重量減に関与しそうな無機物には塩化物や硫酸塩が考えられるが、塩化物はごく微量だし、硫酸塩の融解温度は 600°C 以上が多く上記の 2 つのピークへの影響は少ないと思われる。

図-11 にタイヤコードボイラーの排ガス処理設備(サイクロン、電気集塵装置、脱硫装置)後のばいじんの DTA-TGA 曲線を示す。ばいじんの組成は Zn 33% Na 7.4%、Cl 3.3%、Ca 1.7%、K 1%(放射化分析)、 SO_4^{2-} 8.1%(水可溶性成分、イオンクロマト)、Cae 9.8%、Cao 1.0% (300°C で 30 分間の空気酸化法)であった。図中の DTA 曲線より、 $100\sim 150^\circ\text{C}$ の吸熱は吸着水の脱水反応や硫酸分の揮散、 $300\sim 350^\circ\text{C}$ の吸熱はタイヤコードの主成分であるナイロンの融解、 $500\sim 600^\circ\text{C}$ の発熱は炭素質の燃焼等、 $600\sim 700^\circ\text{C}$ の吸熱は硫酸塩の融解によるものと推定される。

図-12 に高速道路トンネルの排気装置から採取した試料(NIES No. 8)の DTA-TGA 曲線を示す。図中の実線は空気雰囲気での分析結果であり、破線は He を $300\text{ml}/\text{min}$ で流しながら昇温したもので $220\sim 300^\circ\text{C}$ の重量減は、加熱揮散によるものである。実線では 380°C に 1 つ目の発熱ピークが、 520°C に第 2 の発熱ピークがみられ、このピークは 900°C 過ぎまで続いており、更に 980°C に第 3 の発熱ピークを示している。第 2 のピークはカーボンブラックの DTA 曲線に似ているので Cae が主成分であろう。また、第 1 のピークには 2 次生成有機炭素が含まれているものと思われる。

図-12 に高速道路トンネルの排気装置から採取した試料(NIES No. 8)の DTA-TGA 曲線を示す。図中の実線は空気雰囲気での分析結果であり、破線は He を $300\text{ml}/\text{min}$ で流しながら昇温したもので $220\sim 300^\circ\text{C}$ の重量減は、加熱揮散によるものである。実線では 380°C に 1 つ目の発熱ピークが、 520°C に第 2 の発熱ピークがみられ、このピークは 900°C 過ぎまで続いており、更に 980°C に第 3 の発熱ピークを示している。第 2 のピークはカーボンブラックの DTA 曲線に似ているので Cae が主成分であろう。また、第 1 のピークには 2 次生成有機炭素が含まれているものと思われる。

図-10 LSC 重油専焼ボイラーから排出されたばいじんの示差熱-熱重量分析

図-11 タイヤコードボイラーから排出されたばいじんの示差熱—熱重量分析

図-12 高速道路トンネルの排気装置から採取した試料の示差熱—熱重量分析 (NIES No. 8)

なお、昇温しながら透過光もしくは反射光をモニターして黒化度を観察したり、ガスクロに接続することによって各種発生源から排出される炭素質の特徴がより明確になるものと思われる。

(文責 飯豊 修司)

参考文献

- 1) 昭和59年度環境庁委託：浮遊粒子状物質対策検討調査
(粉じん発生施設発生原単位等調査) (1985)