

大気汚染における炭素粒子の重要性と 大気粒子状物質中の炭素成分に関する研究

工学部環境化学工学科 坂本和彦

1. 緒言

炭素粒子は工業化された都市における大気中の微小粒子 ($2\mu\text{m}$ 以下) の30~40%を占める^{1,2)}ばかりでなく、北半球では北極に近い比較的清浄な地域でも主要構成成分となっている³⁾。大気中の浮遊粒子状物質 (SPM) 中の炭素成分は、有機炭素、炭酸塩炭素とそれ以外の元素状炭素で構成されている。元素状炭素については、種々な呼称 (Elemental Carbon, Black Carbon, Soot, Graphitic Carbon 等⁴⁾) があり、測定方法や研究対象とする性質によって異なっているが、ここでは国内で最も一般的に用いられつつある元素状炭素として統一した。SPM中の炭素はその性質や成因から、Fig.1のように分類されるが、有機炭素と元素状炭素の間には厳密な意味での境界は存在しない。そのため、かなり分析方法に依存する場合もあるので、ここではそれぞれについて Apparent Organic Carbon と Apparent Elemental Carbon の略称として C_{ao} と C_{ae} を用いた。

C_{ae} と一次有機炭素 (C_p) は人為活動に伴い直接粒子として排出されるか、排出直後の冷却により粒子化したもので一次排出粒子である。二次有機

炭素 (C_s) は、化石燃料等の燃焼を含む種々な発生源より排出された気相炭化水素 (HC) 等から光化学反応等により化学的・物理的性状変化を経て粒子化したものである。これらがいずれも人為起源であるのに対し、炭酸塩炭素 (C_{co_3}) は主として土壌由来の自然起源であり、その濃度は低い。

炭素粒子は一般に SPM の主要構成成分であり、その中 C_{ae} は後述する様に唯一の主要太陽光吸収粒子であるため、それによる気候変化の可能性もあり、これに関連する熱収支の研究として気象学分野で古くから行われていた。さらに、エネルギー危機以来のエネルギー構造の変化と物質流通機構の変化に伴う C_{ae} の主要発生源と目されるディーゼル車の増大は、大気中の炭素粒子に関する研究を盛んにしている。

本稿では、大気汚染における炭素粒子の重要性について述べるとともに、著者らによる炭素成分分析や有機粒子の二次生成に関する研究の一部を述べる。なお、大気中の浮遊粒子状物質中の炭素分析の方法やその応用については、最近の総説^{5,6)}を参照していただきたい。

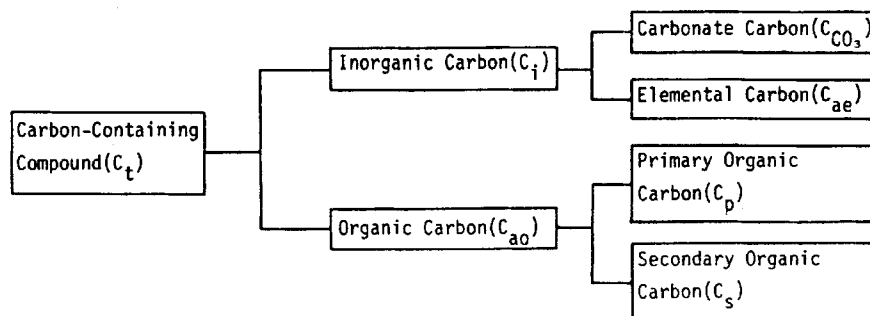


Fig. 1. Classification of carbon-containing compound in the atmospheric particulate matter.

2. 大気汚染における炭素粒子の重要性

2-1 炭素粒子の滞留時間

大気汚染物質は、一般にその放出速度、変換速度および除去速度により支配される平均滞留時間によって特徴づけられる。人為起源汚染物質の平均滞留時間は、タイヤ破片の数秒からフルオロカーボンやCO₂のように数年にわたるものまでである。大気中における滞留時間が長いと放出されたガスおよび粒子状汚染物質は徐々に蓄積や変質が起こり、さらに長距離輸送を受け、広域汚染や地球規模汚染をもたらす可能性が高い。炭素粒子は、C_{ao}、C_{ae}ともに微小粒子域に存在するため、その平均滞留時間は2週間程度にもなり、1万kmにも及ぶ長距離輸送を受けることがある。したがって、滞留時間と空間分布を考えれば、粗大粒子(2μm以上)に比べて微小粒子による環境へのインパクトの大きさは明らかである。

C_{ae}は大気中で化学的に不活性であり、粒径から重力沈降は期待されず、その主な除去過程はレインアウトとウォッシュアウトである。Müller(1984)⁷⁾は、C_{ae}上に吸着していると推定される多環芳香族炭化水素(PAH)の挙動から、C_{ae}の滞留時間を4.5日と求め、その65%は湿性沈着による除去であると報告している。米国のシアトルとスウェーデンのストックホルムで測定されたC_{ae}の全沈着量と湿性沈着量の比較は、いずれにおいても湿性沈着が乾性沈着に比べて重要であるが、ストックホルムの方がC_{ae}の雨水への取り込みが顕著であることを示していた⁸⁾。この結果は、排出直後のC_{ae}の非親水水表面が、次節に示す移流中のSO₂からSO₄²⁻への変換により親水性に変化したことを示唆している。

2-2 炭素粒子の長距離輸送中におけるSO₂の変換

LundeとBjørseth(1977)⁹⁾は南ノルウエーで捕集したSPMの成分分析と気象データに基づく流跡線

解析から、C_{ae}とともに発がん性を示すPAHがフランスやイギリスから長距離輸送されていることを示している。C_{ae}の表面は、この例にみられるように高い吸着能に基づく発がん物質の担体としての働き以外に、大気中におけるSO₂のSO₄²⁻への変換に強い接触作用を持っている。

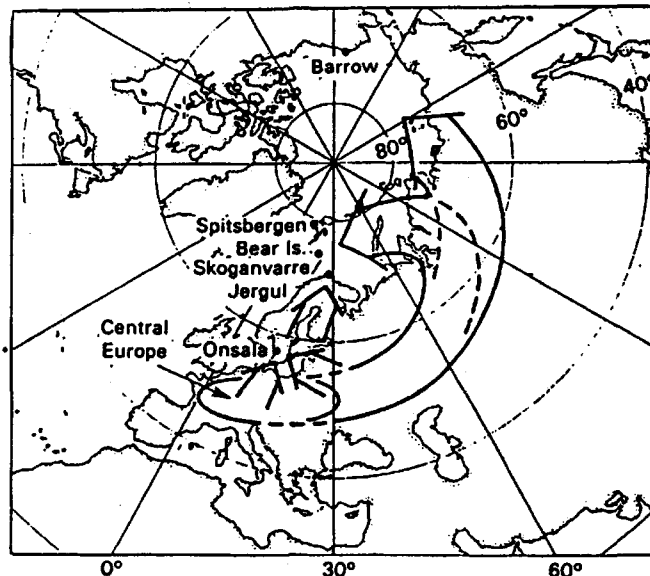


Fig. 2. Locations of measurement sites for aged air masses and principal atmospheric pathways from Eurasian source regions to each site(Rahn et al.,1982).

Rahnら(1982)³⁾は、流跡線解析からFig. 2に示した経路による中央ヨーロッパからの石炭燃焼によるC_{ae}を含む大気汚染物質の極地方への長距離輸送を推定した。中央ヨーロッパで排出された汚染気塊の輸送時間とSO₂ならびにSPM中の成分濃度の関係は、その初期において、C_{ae}の表面がSO₂のSO₄²⁻への変換に有効に作用しSO₄²⁻の割合を増加させていることを示していた。この他にも、C_{ae}表面のSO₂→SO₄²⁻変換への重要な関与を示す研究は、モデル実験ならびにフィールド測定結果の解析等多く報告されているが、割愛する。

2-3 炭素粒子の気象への影響

C_{ao}とC_{ae}はともに光散乱係数の最大の粒径に空気の動的な平均中央径を持ち、視程減少の主要原

因物質であり、 C_{ae} のみでSPMによる視程減少の18~40%を占めている¹⁰⁾。さらに、 C_{ae} は黒色であるために可視領域の太陽光を効率良く吸収するので、視程減少以外に下層大気熱バランスをくずし、気候変化をひき起す可能性もある¹¹⁾。

前述の C_{ae} 上での SO_2 の SO_4^{2-} への酸化は、酸性沈着物として生態系へ悪影響を与えている。一方、 C_{ae} 表面上への SO_4^{2-} の吸着は、SPM中の人為起源の唯一の主要太陽光吸収粒子である C_{ae} の親水性を増加させ、湿性沈着を容易にするので滞留時間の減少により下層大気温度上昇に対する C_{ae} の寄与を減少させている。よって、 C_{ae} 濃度の測定、 C_{ae} の SO_2 不均一酸化への寄与の程度、酸化後の SO_4^{2-} の存在状態を明らかにすることは、酸性雨問題、気候変化の両方にとって重要である。しかし、 C_{ae} 濃度の測定値が多く報告されるようになったのは、ここ数年である。したがって、 C_{ae} による気候変化への影響を見積るためには、その濃度について過去の歴史的傾向を把握するとともに、工業化の進んだ北半球の中緯度地域と直接の人工発生源のないバックグラウンド地域での継続的測定が必要であろう。

3. 炭素成分分析と発生源

3-1 炭素成分分析

SPM中の炭素成分濃度の測定は、地球規模での汚染現象の解明や自動車のディーゼル化に伴うSPMによる地域汚染対策にとって極めて重要であるにもかかわらず、1981年頃までは国内における測定データはほとんどなかった。本小節では、そのような状況の下で行った炭素成分の簡易分析計の開発について述べる。

当時用いられていたSPM中の炭素成分分析における C_{ao} と C_{ae} の分離方法は、 C_{ae} の可視光吸収特性を利用した光学的方法と C_{ao} の熱的特性を利用した熱分離法であった。前者については、光束に対する粒子の方向依存性が指摘され、可視光の透過率等の変化量と炭素濃度の対応関係への疑問も報告されていた。一方、後者では、不活性ガス中で揮発・熱分解するものを C_{ao} としているが、そ

の操作中における炭化(C_{ao} の C_{ae} への変化)の問題が指摘されていた。したがって、開発する分析計では、分析中の炭化がより少なく、測定変化量が炭素濃度に比例する必要があった。

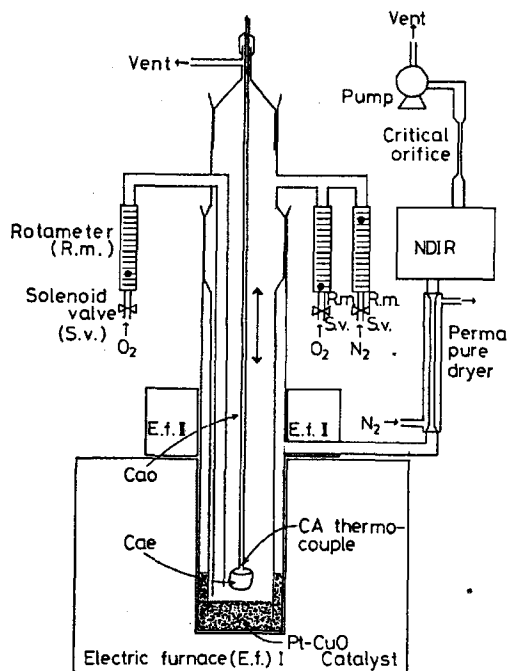


Fig. 3. Thermal carbon analyzer.

市販の元素分析計や既報の分析装置を参考にし、Fig. 3に示した簡易分析計を製作した¹²⁾。石英製の熱分解-燃焼管は電気炉IIとIにより、それぞれ C_{ao} と C_{ae} の分析温度に調節されている。酸化触媒上に導かれている細管は、電気炉IIによって温調されている熱分解部を不活性ガス雰囲気のまま、電気炉Iによって温調されている燃焼部への O_2 の連続供給を可能にしている。よって、従来型の装置による C_{ao} と C_{ae} の分離分析に必要であった N_2 から O_2 へ、 O_2 から N_2 への流路切換を行うことなく、 C_{ao} と C_{ae} の連続分析が可能であり、不活性ガス中での加熱時間の短縮による炭化の抑制も可能となった。また、熱電対を試料ホルダーとしているので、分析温度は直接モニターできた。炭素成分燃焼後の CO_2 の検出・定量には非分散型赤外分析計を用いたが、有機物燃焼に伴って発生する H_2O の干渉は燃焼管と検出器の間に拡散によ

り水分を選択的に除去する Perma Pure Dryer を組み込むことにより除いた。

分析計の校正は、濃度既知の CO₂ 標準ガスを用

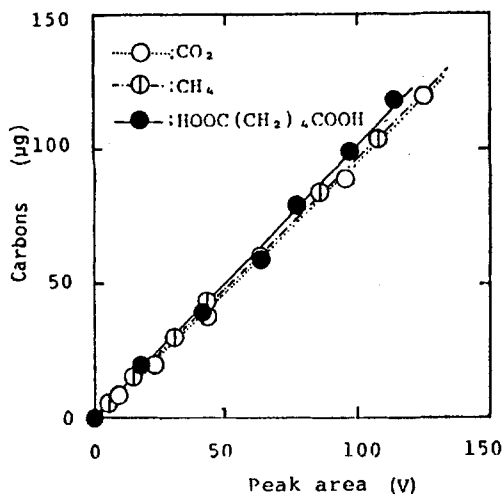


Fig. 4. Calibration curves.

いて行うが、酸化触媒と O₂ による炭素成分の酸化が完全であることを確認する必要がある。Fig. 4 に示したように、CO₂、CH₄ 標準ガス、SPM 中の代表的二次生成有機物であるアジピン酸水溶液による分析計の出力と炭素濃度の関係は、ほとんど一致し、CO₂ への完全酸化が確認された。なお、製作した分析計の検出下限は約 0.2 µg-C であり、SPM 中の炭素分析の感度としては十分であった。

3-2 炭素成分濃度と発生源

Fig. 5 に 1981 年 4 月、8 月、10 月、1982 年 3 月に国設大気測定網 (NASN) で捕集された全浮遊粒子状物質 (SPM) 中の成分分析結果を示した。¹³⁾ 近くに、人工発生源のない非汚染地域を含め、全国的にかなりの濃度の C_t が観測された。C_t は SPM の 13~25% を占め、硫酸塩と硝酸塩の和よりもその濃度は高かった。さらに、C_t の 1/2~2/3 が C_{ae} であるので元素状大気汚染は全国的規模で進んでいると推定された。

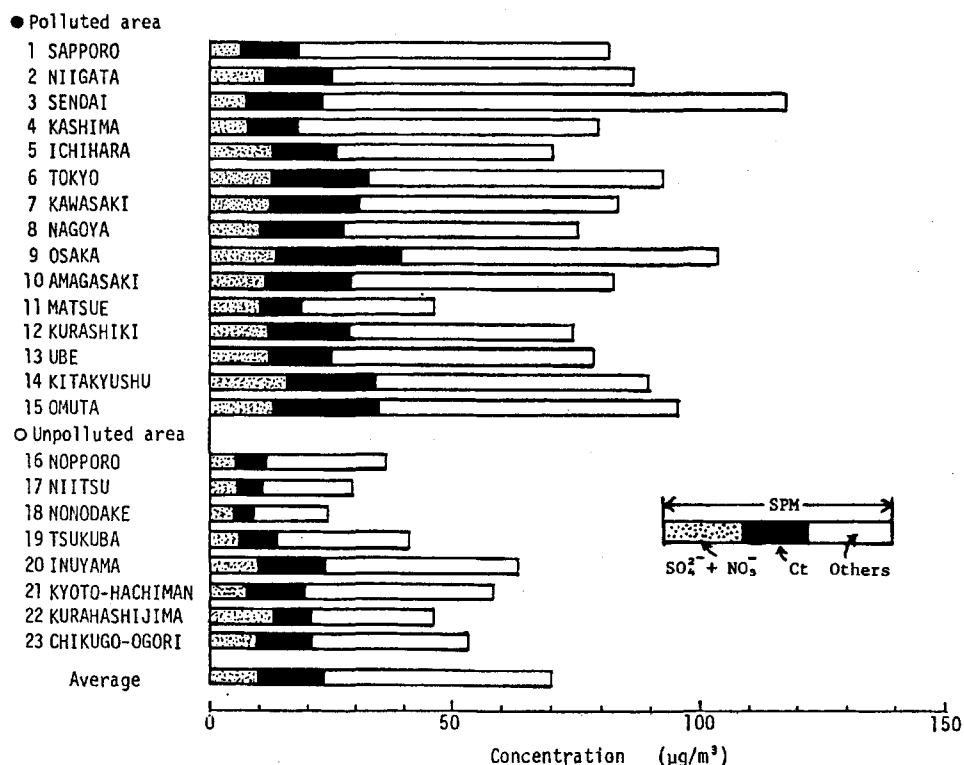


Fig. 5. Concentrations of TSP, SO₄²⁻ + NO₃⁻, and particulate carbon (C_t) at NASN (arithmetic mean for 4 months, Apr., Aug., and Oct. 1981 and Feb. 1982).

2章で述べた様に C_{ae} は、その濃度によっては気候変動を引き起こす可能性もあり、その排出抑制対策を取るためには、 C_{ae} の主要発生源を明らかにする必要がある。Table 1は、種々な固定発生源や移動発生源における燃料消費量当りの C_{ae} と C_{ao} の排出量を示しているが、ディーゼル車の C_{ae} 排出率が圧倒的に高いことはこれより明らかである。したがって、ディーゼル車走行に伴う C_{ae} 排出量の予測は、その他の発生源に優先して行うべきものと考えられるが、一般道路による測定では発生源の区別が困難である。しかし、固定発生源の影響を考慮する必要のない自動車専用トンネル内で捕集したSPM中の炭素分析を行い、ディーゼル車とガソリン車の区別をすれば、ディーゼル車による C_{ae} 排出量の予測が可能となる。

Table 2は、1981年11月15~17日に北陸高速道路那賀トンネル内で3時間毎に捕集したSPMならびに各成分濃度と風速の積に対する大型車、小型車の交通量の相関係数をまとめたものである。¹⁵⁾ 大

型車はほぼすべてがディーゼル車であり、小型車の大部分はガソリン車であるので、Table 2の結果はSPM, C_{ae} , C_{ao} , SO_4^{2-} , NH_4^+ がディーゼル車の走行に関係することを示唆している。SPM, C_{ae} , C_{ao} , SO_4^{2-} のディーゼル車からの排出は、シャーシダイナモメータを用いたディーゼル車の走行試験から明らかである。また、 NH_4^+ はディーゼル車から直接排出された H_2SO_4 とトンネル内の微生物等から発生した NH_3 との反応による生成を考えれば、合理的に説明される。トンネル内を走行する自動車1台当りの平均排出係数 ($g/km \cdot 台$) を縦軸に、大型車の混入率 (%) を横軸に取り、両者の回帰式を求め、混入率0%と100%に外挿すれば、小型車と大型車それぞれの排出係数が求められる。小型車(ガソリン車)からのSPMやその成分の排出がほとんど無視できるのに対して、大型車(ディーゼル車)のSPM, C_{ae} , C_{ao} , SO_4^{2-} の平均排出係数はそれぞれ1.07, 0.85, 0.08, 0.06 $g/km \cdot 台$ であった。

以上の様にディーゼル車が C_{ae} の主要発生源である可能性が高くなっているため、今後ディーゼル車からのSPM排出規制は NO_x 排出規制とともにより強く求められることになると思われる。

4. 有機粒子状物質の二次生成

4-1 有機粒子の二次生成研究への赤外分光法の応用

Fig. 1 の分類で示した様に C_{ao} には C_p と C_s が存在するが、 C_s/C_{ao} や C_s の生成し易い条件を明らかにすることは、浮遊粒子状物質の環境基準達成率が低い現在、行政的にみても大変重要である。しかし、有機粒子状物質には極めて多数の分子種が存在するため、すべての成分の同定・定量を行うことは不可能に近い。したがって、近似的であっても C_s と C_p を総体として区別できれば、 C_s/C_{ao} や C_s の生成し易い条件を調査するために有益である。

Table I. Fuel-specific emission rates (g -carbon/ kg -fuel) (Muhlbaier and Williams, 1982).

Source	C_{ao}	C_{ae}
Furnace		
Normal	0.00037	0.00018
Rich	0.0070	0.12
Fireplace		
Hardwood	4.7	0.39
Softwood	2.8	1.3
Automobiles		
Precatalyst		
Sea level FTP	0.040	0.014
High altitude FTP	0.240	0.130
Catalyst		
Sea level FTP	0.014	0.011
High altitude FTP	0.028	0.033
Diesel		
Sea level FTP	0.89	3.4
High altitude FTP	0.96	2.8

Table II. Correlation coefficient between traffic vol. and concn. of compd. X wind speed.

Vehicle	SPM	C_{ae}	C_{ao}	SO_4^{2-}	NH_4^+	NO_3^-
Large	0.59**	0.54**	0.65**	0.69**	0.60**	0.30
Small	-0.10	-0.22	0.18	0.12	-0.03	0.54**
Summ	0.04	-0.08	0.29	0.24	0.07	0.53**

**) Confidence level above 99%.

大気中へ排出された炭化水素とNO_x等の光化学反応により生成するC_sの主要成分は、チャンバー実験等より揮発性の低いカルボニル化合物であると推定されている。著者¹⁶⁾は、溶媒抽出した有機粒子の赤外線吸収スペクトルのCH₂非対称伸縮振動とC=O伸縮振動の積分強度比をR_{C=O}値として、式1の様に定義した。これまでも同様な試みがなされていたが、それらにおいては対象とする吸収帯の幅が無視されていた¹⁷⁾か、同一試料中の相対値でなかったため測定試料の濃度と厳密なセル長を必要としていた¹⁸⁾。しかし、ここに示した式ではν_{CH₂(as)}とν_{C=O}それぞれの吸光度(log₁₀I₀/I)と半値幅(Δν_{1/2})のみしか必要としない点に特徴がある。

$$\begin{aligned}
 R_{C=O} &= \frac{\epsilon_{\max}(C=O) \cdot \Delta\nu_{1/2}(C=O)}{\epsilon_{\max}(CH_2) \cdot \Delta\nu_{1/2}(CH_2)} \\
 &= \frac{1/cl \cdot \log_{10} I_0/I(C=O) \cdot \Delta\nu_{1/2}(C=O)}{1/cl \cdot \log_{10} I_0/I(CH_2) \cdot \Delta\nu_{1/2}(CH_2)} \\
 &= \frac{\log_{10} I_0/I(C=O) \cdot \Delta\nu_{1/2}(C=O)}{\log_{10} I_0/I(CH_2) \cdot \Delta\nu_{1/2}(CH_2)} \dots\dots (1)
 \end{aligned}$$

ここで定義したR_{C=O}値は有機粒子中のC=O基の相対的割合を示すと考えられるので、一次排出有機粒子に新たに生成した二次有機粒子が加われれば、R_{C=O}値は増加すると推定される。Fig. 6に1978年8月に捕集した試料のR_{C=O}値とオゾン(O₃)濃度の関係を示したが、R_{C=O}とO₃濃度の日平均値(O₃(24h))の間に1%危険率で有意な正の相関関係が見出された。

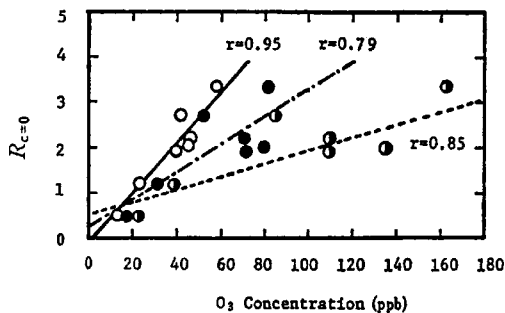


Fig. 6. Concentration between R_{C=O} and ambient O₃ concentration.
 —○— O₃ (24 hours)
 ---●--- O₃ (12 hours) (am 6:00~pm 6:00)
 -○- O₃ (max)

係が見出された。これは、チャンバー実験等の結果を考慮すれば、O₃の生成し易い条件下での有機カルボニル化合物の生成、即ち光化学反応によるC_sの生成を示唆しているものと思われる。Fig. 6は、24時間捕集したSPMについての結果であったが、R_{C=O}値は有機粒子総体としての性質を利用しているため短時間捕集試料でも、その値を容易

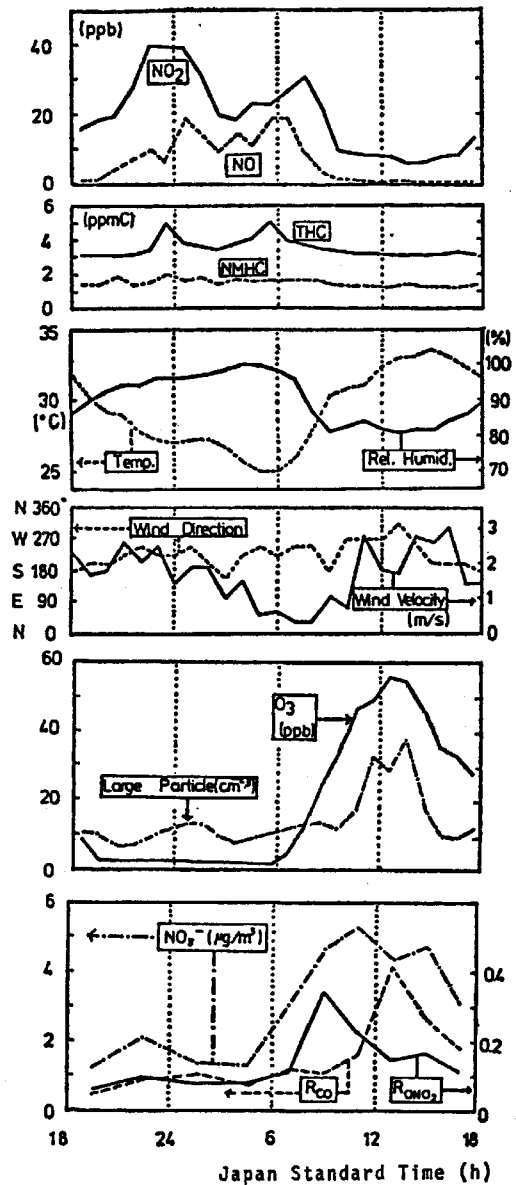


Fig. 7. Diurnal variations of R_{C=O}, R_{ONO₂}, related air pollutants, and meteorological conditions, August 7~8, 1978.

に求めることができる。Fig. 7は、2また3時間捕集試料の $R_{c=0}$ 値と対応する時間帯の O_3 濃度、SPM (Fig. 7のlarge particle)濃度の日変化をまとめたものである。¹⁹⁾ この結果も、 O_3 濃度の高い時に $R_{c=0}$ 値やSPM濃度が増加し易いこと、換言すれば O_3 濃度の高い時に光化学反応による気相炭化水素から低揮発性有機粒子への変換が生じ易いことを示唆しているものと考えられた。

4-2 首都圏地域における有機粒子の二次生成

前節で示した様に、 $R_{c=0}$ 値は微量試料からも赤外線吸収スペクトルの測定により容易に得られるので、有機粒子の生成過程の研究に有用であるが、そのままでは大気濃度と直接関係づけることはできない。しかし、 C_{ao} 濃度を測定し、 C_{ao} に対する C_s の割合を何らかの方法で求めれば、二次生成有機粒子の大気濃度が間接的に求められる。

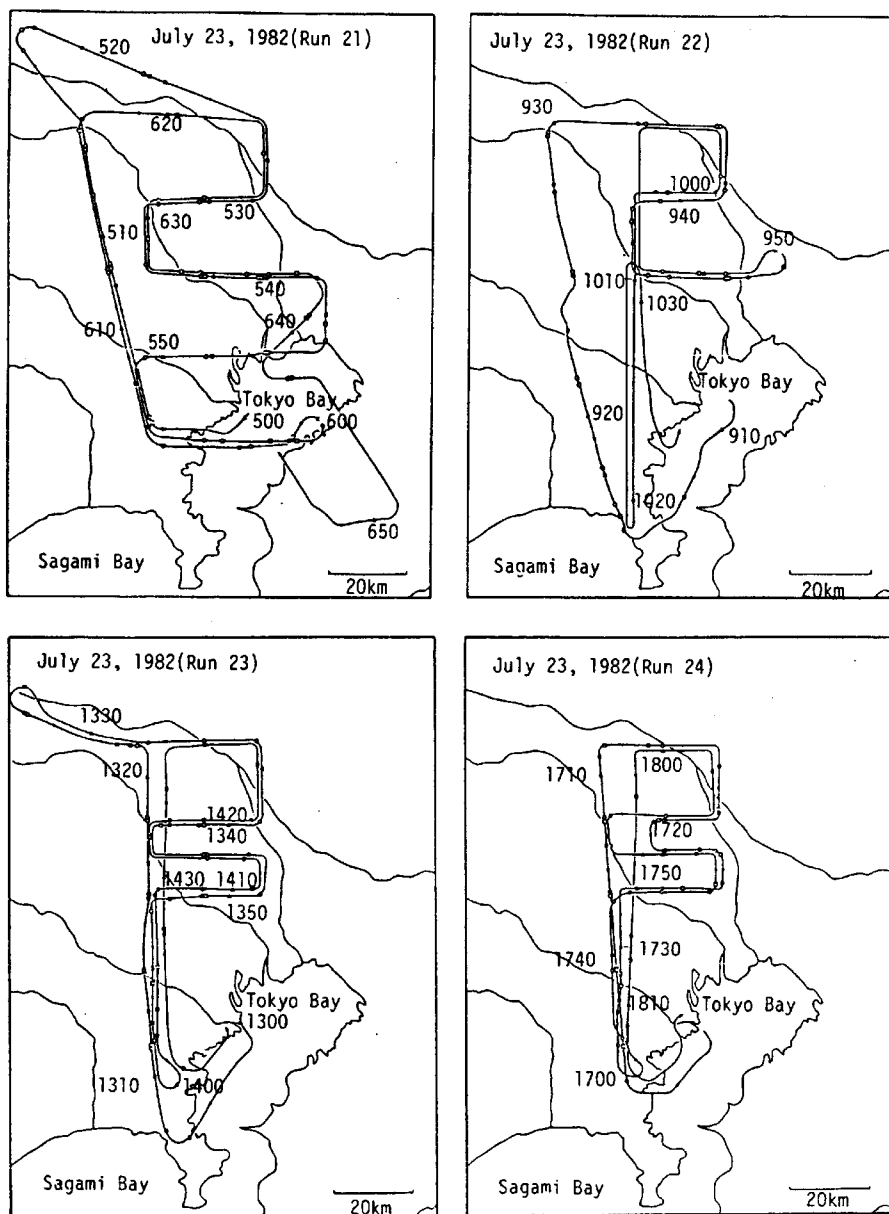


Fig. 8. Flight patterns for Run 21~Run 24 (July 23, 1982).

Fig. 8は、1982年7月23日に首都圏地域で行った航空機調査におけるフライトコースを示している。この各フライトで15~30分毎にSPMを捕集し、その炭素分析を行ったが、調査に使用した航空機はその間に約100~200kmも飛行してしまうために、各測定値を特定の汚染気塊に対応づけることが困難であった。しかし、Run 21~24のフライトコースはFig. 8に示した様に、南関東地方のほぼ同じ地域を約500mの高度で飛行しているため、各フライトごとの全平均値は南関東全域の平均濃度を示すと考えられる。この様な仮定のもとに、化石燃料の燃焼に伴って発生し、大気中において化学的に安定なC_{ae}、アセチレン(CH≡CH)、一酸化炭素(CO)濃度に対するC_{ao}の比を求めた。各フライトごとのそれらの比と平均O₃濃度をFig. 9にまとめて示したが、それらの変化パターンはどれもO₃濃度のそれと比較的良く似ていた。

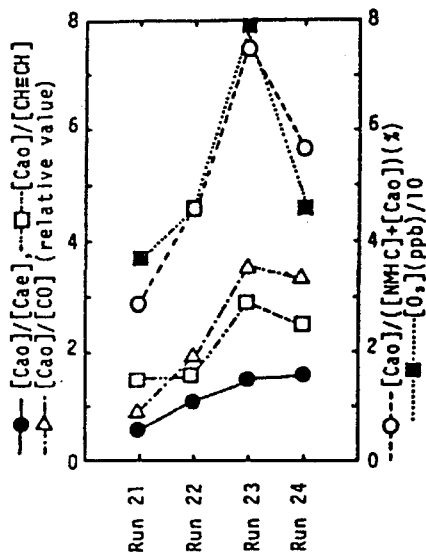
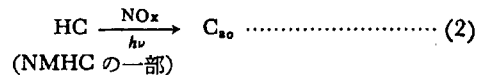


Fig. 9. Variations of $[C_{ao}]/[C_{ae}]$, $[C_{ao}]/[CH\equiv CH]$, $[C_{ao}]/[CO]$, $[C_{ao}]/([NMHC]+[C_{ao}])$, and $[O_3]$ (July 23, 1982): Run 21, 05:00-06:32; Run 22, 09:10-10:35; Run 23, 13:05-14:40; Run 24, 17:00-18:15 (Sakamoto et al., 1985).

Run 22 (9:10~10:35)では太陽光紫外線の強度も上昇し、光化学反応も開始しているが、都市部における交通ラッシュ時間帯と9時の風系を考慮すれば、Run 21とRun 22の平均が南関東地域全体の各種発生源の一次排出比を示すと考えられる。Run 23とRun 24の平均の $[C_{ao}]/[CH\equiv CH]$, $[C_{ao}]/[CO]$ および $[C_{ao}]/[C_{ae}]$ について求めた二次生成C_{ao}(C_s)は、一次排出C_{ao}(C_p)の0.7~1.4倍であり、C_s/C_{ao}は0.4~0.6であった。

ここで二次的に生成した有機粒子の前駆体を特定化することは困難であるが、式2に示した様に燃焼等に伴い排出されたHCから化学反応により生成すると考えれば、O₃濃度の増加とともにHCからC_{ao}への変換割合、 f_c (式3)が増加するものと推定される。



$$f_c(\%) = \frac{[C_{ao}]}{[NMHC] + [C_{ao}]} \times 100 \dots\dots\dots (3)$$

Fig. 9に示した様に f_c はO₃濃度と良く似た変化を示していた。 f_c についても、Run 21とRun 22が一次排出の割合を示すと仮定すれば、Run 23の f_c から求めた二次生成C_{ao}も一次排出C_{ao}と同程度となり、 $[C_{ao}]/[CH\equiv CH]$, $[C_{ao}]/[CO]$ および $[C_{ao}]/[C_{ae}]$ から求めた結果とほぼ一致している。これらの結果から、日中のC_{ao}の半分程度が二次生成によるものと考えられ、Run 23では約6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に相当し、C_t濃度の約1/3である。しかし、これらは日中の光化学反応が比較的活発な時間帯について得られた値であるから、一日の平均としてみた場合のC_{ao}中の二次生成の割合はこれより低くなるものと考えられる。

おわりに

本稿から、快適で便利な生活のためのエネルギー生産に使われている化石燃料の燃焼に対する適当な対策がなされない場合に予測される環境汚染の規模と、炭素粒子の一次排出抑制対策の必要性を少しでも御理解いただければ幸いである。

文 献

- 1) Countess, R. J., Wolff, G. T., Cadle, S. H. (1980) : *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **30**, 1194~1200.
- 2) 坂本和彦 (1982) : 浮遊粒子状物質に関する文献学的調査, 日本科学技術情報センター, pp. 39~110.
- 3) Rahn, K. A., Brosset, C., Ottar, B., Patterson, E. M. (1982) : *Particulate Carbon*, ed. Wolff, G. T., Klimisch, R. L., Plenum Press, New York, pp. 327~342.
- 4) Budiansky, S. (1980) : *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 1430~1432.
- 5) 溝畑 朗, 松田八束, 坂本和彦, 角脇 伶 (1986) : 大気汚染学会誌, **21**, 83~103.
- 6) 坂本和彦, 溝口次夫 (1986) : 環境技術, **15**, 699~712.
- 7) Müller, J. (1984) : *Sci. Total Environ.*, **36**, 339~346.
- 8) Ogren, J. A., Groblicki, P. J., Charlson, R. J. (1984) : *ibid.*, **36**, 329~338.
- 9) Lunde, G., Björseth, A. (1977) : *Nature*, **268**, 518~519.
- 10) Wolff, G. T., Groblicki, P. J., Cadle, S. H., Countess, R. J. (1982) : *Particulate Carbon*, ed. Wolff, G. T., Klimisch, R. L., Plenum Press, New York, pp. 297~315.
- 11) Countess, R. J., Cadle, S. H., Groblicki, P. J., Wolff, G. T. (1981) : *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **31**, 247~252.
- 12) Sakamoto, K., Ushijima, I., Kojima, H., Hara, S., Otsuka, S., Iwamoto, I., Yamaki, N., Kimoto, T. (1983) : *Proceedings of VI th World Congress on Air Quality*, Vol. 1, pp. 343~350.
- 13) 坂本和彦, 原 誠志, 大塚壮一, 岩本一星, 八巻直臣, 根津豊彦, 鈴木保美, 大歳恒彦 (1983) : 第24回大気汚染学会講演要旨集, p. 401.
- 14) Muhlbaier, J. L., Williams, R. L. (1982) : *Particulate Carbon*, ed. Wolff, G. T., Klimisch, R. L., Plenum Press, New York, pp. 185~205.
- 15) Yamaki, N., Kohno, T., Ishiwata, S., Matsushita, H., Yoshihara, K., Iida, Y., Mizoguchi, T., Okuzawa, S., Sakamoto, K., Kachi, H., Goto, S., Sakamoto, T., Daishima, S. (1987) : *Proceedings of International Symposium on Toxicological Effects of Emissions from Diesel Engines*, Elsevier, Amsterdam, in press.
- 16) Sakamoto, K., Sasaki, S., Otsuka, S., Iwamoto, I., Yamaki, N. (1980) : *J. Jpn. Soc. Air Pollut.*, **15**, 426~428.
- 17) O'Brien, R. J., Crabtree, J. H., Holms, J. R., Hoggan, M. C., Bockian, A. H. (1975) : *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 577~582.
- 18) Grosjean, D., Friedlander, S. K. (1975) : *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **25**, 1038~1044.
- 19) Sakamoto, K., Sasaki, S., Takahashi, K., Mizuochi, M., Otsuka, S., Iwamoto, I., Yamaki, N. (1980) : *J. Jpn. Soc. Air Pollut.*, **15**, 429~432.
- 20) 坂本和彦, 水落元之, 村野健太郎, 若松伸司, 古塩英世, 須山芳明 (1985) : 国立公害研究所研究報告, 第72号, pp. 129~139.
- 21) 若松伸司, 鶴野伊津志, 小川 靖, 鈴木 睦, 村野健太郎, 古塩英世, 須山芳明, 坂本和彦 (1985) : 国立公害研究所研究報告, 第72号, pp. 21~65.
- 22) 坂本和彦, 原 誠志, 八巻直臣, 水落元之, 村野健太郎, 若松伸司, 須山芳明 (1986) : 大気汚染学会誌, **21**, 52~59.