

名古屋市におけるエアロゾル粒子中の ^{14}C 濃度
-炭素成分の発生源推定-
 ^{14}C concentration of aerosol particles in Nagoya city
-Estimation of the source of carbon components-

本庄浩司^{1*}・中村俊夫²
Koji HONJYO^{1*}・Toshio NAKAMURA²

¹名古屋大学大学院環境学研究科・²名古屋大学年代測定総合研究センター
¹Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, Nagoya 464-8601
Japan.

²Center for Chronological Research, Nagoya University, Nagoya 464-8602 Japan.

*Correspondence to: Author ; E-mail: khonjyo@nendai.nagoya-u.ac.jp

Abstract

To estimate of the source of the carbon components, ^{14}C concentration and carbon component measurements are performed for the aerosol particles collected in Nagoya city over a year. The high ^{14}C concentration was seen on April and May. The average of ^{14}C concentration suggests that half of the carbon components came from biomass carbon (BC). In addition, there were strong correlations between BC and Organic carbon (OC), fossil carbon (FC) and Elemental carbon (EC) concentrations. It is suggested that FC and EC have the same source and the source can be the particles released from industrial factories and diesel vehicles.

Keywords: Aerosol particle; Carbon component; ^{14}C concentration; Estimation of the source
キーワード：エアロゾル粒子；炭素成分； ^{14}C 濃度；発生源推定

1. はじめに

エアロゾル粒子とは、大気中に浮遊する微小な粒子を意味する¹⁾。エアロゾル粒子は土壌粒子、海塩粒子、有機物、硫酸塩などにより構成され、人体や環境に影響を及ぼすことが知られている。人体への影響としては視程障害の原因になり、また健康へ悪影響をもたらしていると懸念されている²⁾。環境への影響としては、粒子中に含まれる炭素成分が直接太陽光を吸収するだけでなく、吸湿性の高い成分が雲核として働く可能性が示唆されている³⁾。そのため大気汚染対策や地球環境変動予測には、粒子の発生源や挙動に関する知見が必要になる。

一般にエアロゾル粒子は、数%から数十%の重量比率で炭素成分を含み、特に都市域

ではその比率が高くなる⁴⁾。炭素成分はその組成から「スス」などの元素状炭素 (EC:Elemental Carbon) とその他の有機炭素 (OC:Organic Carbon) に分けることができる。EC は全て物質の不完全燃焼により生成され、粒径 0.1 μm 以下の超微小粒子として存在する。OC は、生成過程の違いにより発生源から直接放出される粒子である一次 OC と、揮発性有機化合物が気体として放出され大気中の光酸化反応で形成される二次 OC の 2 種類が存在する。地球温暖化問題において炭素成分は地球放射収支に直接・間接的に影響し、粒子の中でも化学組成や生成過程が複雑な成分であるため様々な研究が行われている⁵⁻⁷⁾。しかし実際の炭素粒子の観測値と 3 次元化学輸送モデルによるシミュレーションとの比較では、シミュレーションによる数値濃度が観測された濃度を大幅に下まわる事例も報告されており⁸⁾、炭素成分の発生源や生成過程は未だ十分には把握されていない。

そこで本研究では、名古屋市内で採取されたエアロゾル粒子 (TSP: Total Suspended Particles) 中の炭素成分について成分分析や ^{14}C 濃度測定を行い、その発生源 (生成過程) や季節変動の解明を試みた。

2. 方法

2.1 ^{14}C 濃度測定による炭素起源推定の原理

まず初めに本研究で扱う ^{14}C 濃度の表記法について述べる。文献⁹⁾を参考に ^{14}C 濃度の単位に pMC (pMC: percent modern carbon) を用いる。これは試料の ^{14}C 濃度を標準濃度 (標準体は NIST シュウ酸, 以下略称 HOxII) で除した比を 100 倍して百分率で示したものである。計算式は以下の通り。

$$^{14}\text{C conc. (pMC)} = (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample,corr}} / \{0.7459 (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{HOxII, corr}}\} \times 100 \quad (1)$$

Sample, HOxII の $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})$ 比は、それぞれ測定年から試料採取年および測定年から 1950 年までの経過時間についての ^{14}C 濃度の減衰を補正してある。用いた ^{14}C の半減期は 5730 年である。常数 0.7459 は、NIST シュウ酸の $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})$ 比を ^{14}C 年代測定における ^{14}C 初期濃度 (AD1950 の ^{14}C 濃度に相当する) に変換する際の補正值である。また添字の「corr」は、炭素同位体分別の補正が為されていることを示す。

次に炭素起源推定について述べる。エアロゾル粒子中の炭素成分は、その炭素起源に注目すると大きく分けて 2 つの起源に分けることができる。化石燃料起源とバイオマス起源である (厳密に検討すると上記 2 つ以外にも炭素起源は存在する)。本研究ではこれらの炭素起源が示す ^{14}C 濃度の違いを利用して、炭素成分の起源配合比を推定する。1 つ目の起源である化石燃料とは古地質時代に堆積した動植物などの遺骸が地中で地圧・地熱により変成されてできた有機物の化石のうち人間の経済活動で燃料などに利用

される物である。上記の生成過程では ^{14}C が十分に減衰するため、化石燃料起源炭素 (FC) を由来とする炭素粒子 (例えば、自動車排気粒子など) には ^{14}C が含まれず、その ^{14}C 濃度 (A_{FC}) は 0 pMC となる。2つ目の炭素起源はバイオマス起源 (BC), 即ち現生生物起源の炭素である。バイオマス起源炭を由来とする炭素粒子には、野焼き・山火事由来粒子、花粉粒子などが挙げられる。バイオマス起源炭素の ^{14}C 濃度は、植物の光合成による大気中の CO_2 の取り込み過程を考慮すると現代の大気中の CO_2 の ^{14}C 濃度が反映される。近年の大気中 CO_2 の ^{14}C 濃度は、1950 年代後半から 60 年代前半の大気中核実験が盛んに行われた時期から時間が経ち 1950 年代前半の値に戻りつつあると考えられている (約 100 pMC)。本研究では、エアロゾル試料採取期間中の名古屋市におけるバイオマス起源炭素の示す ^{14}C 濃度を推定するため、現生植物中の ^{14}C 濃度 (A_{BC}) の測定を行った。 ^{14}C を含まない化石燃料起源と現代の ^{14}C 濃度の値を示すバイオマス起源の 2つの起源から炭素成分が由来するという仮定より、実際の試料について ^{14}C 濃度測定を行うとそのマスバランスより 2つの起源の割合 (=寄与率) が推定できる。マスバランスの関係式は以下の通り。

$$\text{TC}_{\text{conc.}} = \text{BC}_{\text{conc.}} + \text{FC}_{\text{conc.}} \quad (2)$$

$$\text{TC}_{\text{conc.}} \cdot A_{\text{TC}} = \text{BC}_{\text{conc.}} \cdot A_{\text{BC}} + \text{FC}_{\text{conc.}} \cdot A_{\text{FC}} \quad (3)$$

TC は全炭素 : Total Carbon を、下付きの conc. は、各炭素成分の炭素濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) を、 A_{TC} , A_{BC} , A_{FC} は TC, BC, FC それぞれの ^{14}C 濃度 (pMC) を意味する。前述した通り A_{FC} は 0 (pMC) となり、これを式 (3) に代入し、さらに式 (2) よりそれぞれ以下の式が得られる。

$$\text{BC}_{\text{conc.}} = \text{TC}_{\text{conc.}} \cdot \frac{A_{\text{TC}}}{A_{\text{BC}}} \quad (4)$$

$$\text{FC}_{\text{conc.}} = \text{TC}_{\text{conc.}} - \text{BC}_{\text{conc.}} \quad (5)$$

式(4)中の下線部 $A_{\text{TC}} / A_{\text{BC}}$ がバイオマス起源炭素の寄与割合を意味する。したがって例えば、試料の ^{14}C 濃度 (A_{TC}) が 70 pMC だとすると、 A_{BC} がほぼ 100 pMC であることからバイオマス起源炭素が約 70% で化石燃料起源炭素が約 30% となる。

しかし実際には、前述した 2つの炭素起源以外にも土壌粒子中の炭酸塩炭素 (CC: Carbonate Carbon) という炭素起源が考えられる。先行研究¹⁰⁾では、都市域におけるエアロゾル粒子の炭酸塩中の炭素量は、通年の観測によるカルシウムイオン濃度からの推定では、全炭素の最大 3% であった。この値は全ての炭酸塩が CaCO_3 に由来するという仮定の下で計算されている。CC が試料に混入した場合のマスバランスの関係式は次のようになる。

$$TC_{conc.} = BC_{conc.} + FC_{conc.} + CC_{conc.} \quad (6)$$

$$TC_{conc.} \cdot A_{TC} = BC_{conc.} \cdot A_{BC} + FC_{conc.} \cdot A_{FC} + CC_{conc.} \cdot A_{CC} \quad (7)$$

炭酸塩は全て中新世以前 (25 Ma~) に海底で堆積した石灰岩が隆起しその後陸上で風化したと考えられている。上記の生成過程を考慮すると、化石燃料起源炭素と同様に炭酸塩中の炭素の ^{14}C 濃度 (A_{CC}) は 0 pMC になるはずである。そこで炭酸塩炭素の炭素量が全炭素の 3% 分だけ混入し、かつ全炭素の炭素起源を 2 起源 (化石燃料・バイオマス起源) のみと考えた場合に全炭素の ^{14}C 濃度 (A_{TC}) にどの程度影響するか式(7)より推定した。炭酸塩炭素以外の炭素 (即ち 97% のバイオマスと化石燃料起源炭素, 式(6)で $BC_{conc.} + FC_{conc.}$ に相当する) の ^{14}C 濃度を 35.0, 50.0, 75.0 pMC とした, これは本研究で測定した炭素成分の ^{14}C 濃度が最大で 72.4, 最小で 38.3 pMC であったことに基づく。結果として全炭素の ^{14}C 濃度 (A_{TC}) は, それぞれ 34.0, 48.5, 72.8 pMC となった。炭酸塩炭素の混入の際の見かけの ^{14}C 濃度の変動は, 炭酸塩炭素以外の 97% の炭素が 75.0 pMC の場合に, 最大で 2.2 pMC 下がる可能性が明らかになった。

しかしこの ^{14}C 濃度の変化は, 本研究でのバイオマス・化石燃料起源の寄与率の議論が数十%の単位であることを考慮すると, この炭酸塩由来炭素による見かけの ^{14}C 濃度を 2.2 pMC 下げるといふ影響は無視できる。今後の議論において, 黄砂飛来時以外の試料については炭素成分がバイオマスと化石燃料起源の 2 つの起源であると考え議論するが, 示す ^{14}C 濃度は炭酸塩炭素によって最大で 2.2 pMC 下げられた可能性があることを留意しなければいけない。

2.2 エアロゾル粒子と現生植物の採取

エアロゾル粒子は名古屋大学古川記念館 (35° 09' N, 136° 58' E) の屋上 (地上高約 12 m) において紀本電子工業社製ハイボリウムサンプラ 123VL を用い採取された。設定流量で 810 L/M, 捕集時間は連続して 7 日間 (最初の 2 試料のみ, 8 日間) である。通常の試料採取の場合, 初日の午前 10 時から採取を開始し最終日の午後 5 時にサンプラを止めた。サンプリングは 2009 年 7 月から 2010 年 6 月まで毎月 2, 3 回行った (n=32)。2009 年 10 月はサンプラの故障により試料採取は出来なかった。試料採取に用いた石英フィルター (ADVANTEC 社製 QR-10) は 20.3×25.4 cm² で, あらかじめ 1000℃ で 3 時間加熱処理によって炭素による汚染を除去してある。エアロゾル試料の付着したフィルターは捕集後, アルミホイルに包んで遮光しチャック袋に入れ密閉し成分分析までデシケーター内で常温保存した。

植物の採取地点は, 平和公園と東山公園の 2 か所である。平和公園で 1 点, 東山公園で 2 点, 採取地点で自生していた植物の葉片を採取した, それぞれ「he-1」「hi2-1」「hi2-2」

とする。「he-1」はアベマキ (*Quercus variabilis*), 「hi2-1」はケヤキ (*Zelkova serrata*), 「hi2-2」はクロマツ (*Pinus thunbergii*) の葉片である。採取した後、水道水で十分に洗浄しハサミを用いて適当な大きさに切断, その後蒸留水を用いて超音波洗浄した。そして ^{14}C 年代測定のための通常の化学処理と同様にして, 1.2N HCl, 1.2N NaOH, 1.2N HCl を用いて順次洗浄した。その後, 蒸留水で洗浄したあと乾燥し ^{14}C 濃度測定の測定試料として実験に用いた。

2.3 炭素成分の測定と ^{14}C 濃度測定

エアロゾル粒子の炭素成分 (OC・EC) は, 熱分離・光学補正法の Sunset 社製 Carbon Analyzer を用い IMPROVE プロトコルにより測定した。TC 濃度は, OC と EC 濃度の合計値になる。エアロゾル試料は, フィルターをパンチした後短冊形に切断し, 各試料を炭素量として 1 mg 前後になるよう分け測定に用いた。試料 (植物葉片・エアロゾル試料) を CuO 500 mg と Ag 線 (直径 0.1 mm×長さ 5 mm) 5, 6 本 (ハロゲンの除去) と共に石英管に真空封管した後に 900°C で 6 時間で加熱燃焼した。真空ラインと冷媒を用いて CO_2 を精製し, Fe を触媒として水素還元法により CO_2 をグラファイトに変換した。合成したグラファイトをアルミニウム製の試料ホルダーに充填圧縮してグラファイトターゲットを作成し, 名古屋大学年代測定総合研究センターの加速器質量分析計 (Model-4130-AMS) によって炭素同位体組成比 ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比) を測定した。

2.4 気象・大気汚染データ・顕微鏡観察

名古屋大学古川記念館から北 1.5 km に位置する名古屋地方気象台より平均風速・気圧・降水量・気温・湿度・日照時間を, 北北東 2.5 km に位置する国設名古屋大気環境測定所より SO_2 ・NO・ NO_2 ・CO・OX 濃度を毎時の気象・大気汚染データとして入手した。また 2010 年 2~5 月の期間における花粉の影響を調べるため, 北区にある愛知県環境調査センターで行われている環境省花粉観測システムより日平均の花粉飛散数 (個/ m^3) を計算し比較に用いた。エアロゾル粒子の形状観察には, 名古屋大学博物館が所有する日立製走査型電子顕微鏡 (TM-1000S) を用いた。

引用元

気象庁, <http://www.jma.go.jp/jma/index.html>

愛知県環境部, <http://www.pref.aichi.jp/kankyo/gyousei/index.html>

環境省花粉観測システム, <http://kafun.taiki.go.jp/>

3. 結果と考察

図1に、2009年から2010年までのTSP中のTC濃度とその ^{14}C 濃度の季節変動を示す。TC濃度の平均と変動の幅(標準偏差)は、 $5.8 \pm 1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。季節変動として2009年の11月から2010年の2月にかけて $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える高濃度が観測された。これは冬季の逆転層と弱風によって引き起こされるエアロゾル粒子の高濃度現象と考えられる。逆転層とは、対流圏内で高度とともに気温が高くなる層である¹¹⁾、冬季には夜間の放射冷却によって地表面が冷やされ接地逆転層が形成される、この逆転層内では密度の違いによる大気の上方向の混合が起きにくくなる。逆転層の形成と弱風が重なることで、大気がより安定になりエアロゾル粒子の拡散されにくい環境となる。図2に2009年の11月から4ヶ月間のTC濃度、放射冷却の指標として試料採取期間の日較差(1日の最高気温と最低気温の差)の平均値、平均風速を示す。日較差が大きくなるとその採取期間では、放射冷却が激しかったと考えることができ、そして接地逆転層が形成され易かったことになる。高いTC濃度が観測された期間に、日較差が大きくなり風速が弱くなる傾向が見られる。逆に低いTC濃度の場合、風速が強くなり粒子が拡散し易い環境であったと考えることができる。

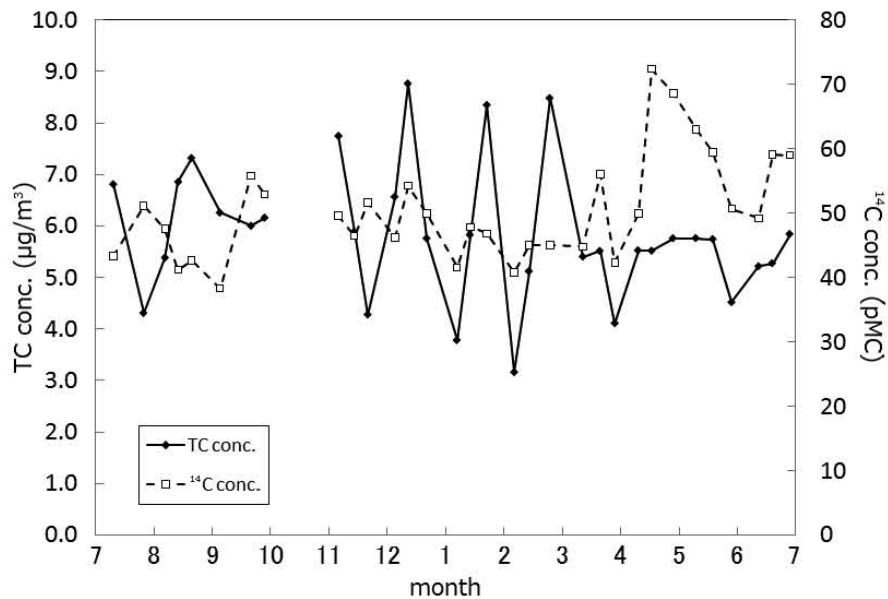


図1. TSP中の全炭素(TC)濃度と ^{14}C 濃度の季節変動(2009~2010年)

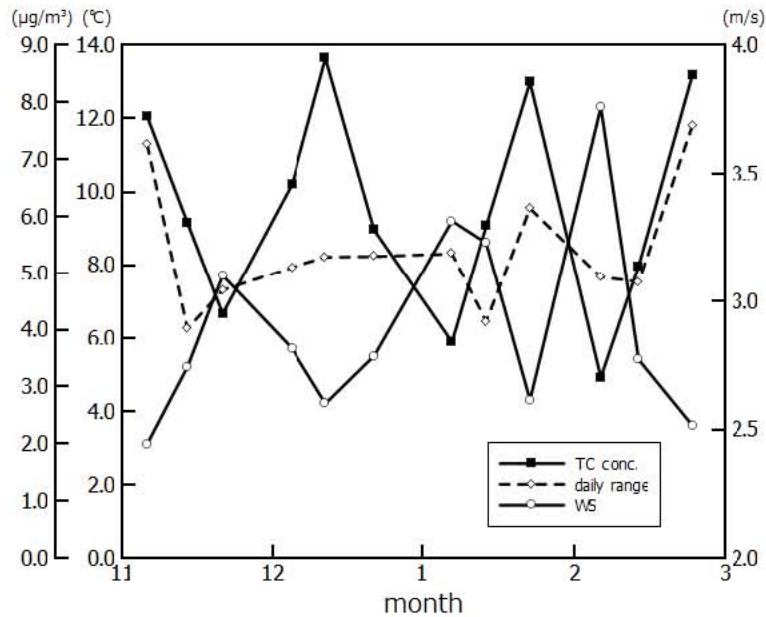


図 2. TC 高濃度時の TC 濃度と日較差と平均風速の変動.

^{14}C 濃度の年平均と変動の幅 (標準偏差) は 50.4 ± 8.1 pMC であった. 年間を通してバイオマス起源炭素が約半分程度寄与しており, また特に 4~5 月にかけてバイオマス起源炭素の寄与率が高くなることがわかった. これは古川記念館の周辺にある東山公園や平和公園などの自然発生源からの寄与と考えられる. 2009 年 8 月 3~9 日, 12 月 1~7 日, 2010 年 4 月 13~19 日 (最も高い ^{14}C 濃度が観測された試料) に採取された試料の走査型電子顕微鏡による画像をそれぞれ図 3(a), (b), (c) に示す. 図 3(d) は図 3(c) の拡大図になる. 2009 年 8, 12 月の試料と比べると 2010 年 4 月の試料には, ブナ科の植物と考えられる花粉が多数観測された. また環境省ホームページによると, 花粉飛散数のピーク (日平均で 500 個/ m^3 以上) は 5 月 3~10 日と ^{14}C 濃度が高い時期と重なっている. このことから花粉を含む自然発生源からの寄与が 4~5 月から ^{14}C 濃度に影響したと考えられる.

次に TC 濃度をバイオマスと化石燃料起源炭素濃度に分けるため, 現代のバイオマス起源炭素の ^{14}C 濃度 (A_{BC}) を測定した (表 1). 平均 ($n=3$) で 101.5 (pMC) という ^{14}C 濃度は, 2006 年に名古屋大学内で現生植物を測定した研究例¹²⁾ と, 近い値となっている. そこで式(4)中の A_{BC} に 101.5 (pMC) を代入し BC 濃度を, 式(5)から FC 濃度をそれぞれ求めた. 黄砂飛来時の試料 (2010 年 3 月の 2 番目) に関しては, 含まれる炭素成分においてバイオマス起源・化石燃料起源以外にも炭酸塩炭素からの寄与が大きいと考えられるため, FC・BC 濃度を求める計算には除いた.

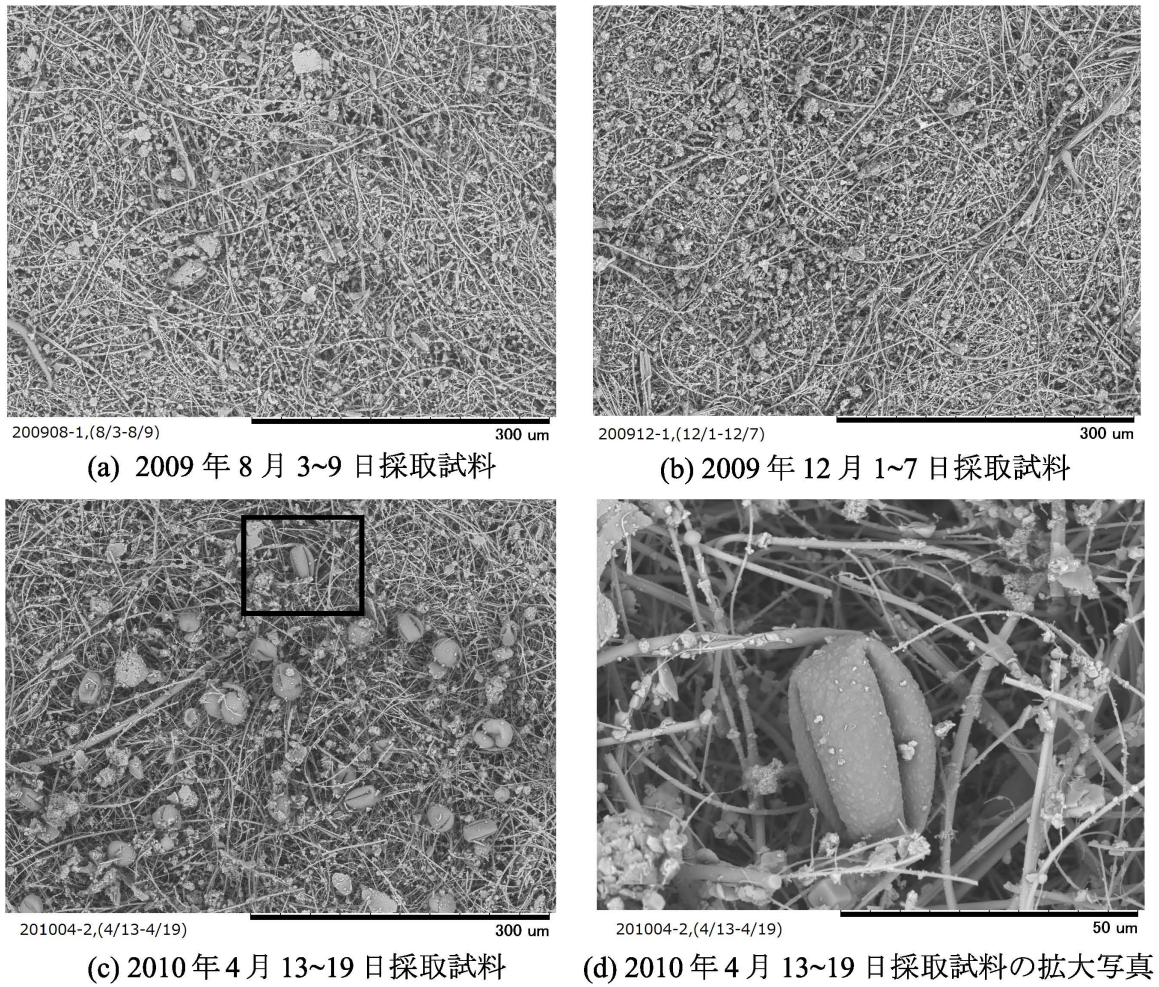


図3. 古川記念館で採取された試料の走査型電子顕微鏡画像.

表1 葉片の ^{14}C 濃度

Leaf sample	^{14}C conc. (pMC)
he-1	102.4 ± 0.3
hi2-1	100.6 ± 0.3
hi2-2	101.5 ± 0.3
Mean ± std dev	101.5 ± 0.9

表2 TSP 中 BC・FC 濃度と炭素成分・気象・大気汚染データとの相関係数(n=31)

	OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SO ₂ (ppm)	NO (ppm)	NO ₂ (ppm)	CO (ppm)	OX (ppm)
BC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.869	0.442	0.124	0.312	0.200	0.309	0.041
FC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.686	0.859	0.732	0.528	0.526	0.490	-0.302

	気圧 (hPa)	降水量 (mm)	気温 (°C)	湿度 (%)	日照時間 (h)
BC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.170	0.053	0.116	-0.240	0.187
FC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.091	-0.204	0.072	0.025	-0.076

さらに詳しい発生源の推定のため、BC・FC濃度と炭素成分(OC・EC)とまた気象・大気汚染データの相関分析を行った($n=31$), その結果を表2に示す。BCとOC, FCとECにおいて強い正の相関が見られた, それぞれの相関係数は0.869, 0.859である。BCとOC, FCとECにおいて濃度に同様な変動が見られることから, それぞれが同じ発生源を持つことが考えられる。また発生源について議論すると, 化石燃料起源とする炭素成分FCと不完全燃焼によって生成される炭素成分ECが同じ発生源を持つことから, その発生源としては化石燃料を燃焼する工場などの固定発生源やディーゼル車などの移動発生源が考えられる。FCの相関分析において, ECの次に高い相関係数が見られたのは, SO_2 になる。 SO_2 は火山ガスや温泉にも含まれるが, 都市域では硫黄分を含む石油や石炭の燃焼によって発生する気体である。この SO_2 とFCにおいて強い正の相関が見られることと, 前述したFCの発生源に関する考察は整合的な結果といえる。

4. おわりに

名古屋大学古川記念館屋上で採取されたエアロゾル粒子(TSP)中の ^{14}C 濃度と炭素成分測定を測定した。また現生植物中の ^{14}C 濃度をもとにしてFC・BC濃度を計算し, 炭素成分・気象・大気汚染データとの相関係数を求めた。その結果, 以下のことが明らかとなった。(1) TSP中の炭素成分の ^{14}C 濃度の年平均は 50.4 ± 8.1 pMCと, 約半分程度バイオマス起源炭素が寄与していることが確認された。(2) ^{14}C 濃度は, 4~5月にかけて高くなる(72.4, 68.6 pMC)。これは名古屋大学周辺に生育する植物などの自然発生源からの寄与と考えられる。(3) BCとOC, FCとECに強い正の相関が示された。それぞれが同じ発生源を持つこと, またFCの発生源としては工場やディーゼル車が考えられる。

5. 謝辞

本研究を行うにあたり, 名古屋大学年代測定総合研究センターの小田 寛貴助教, 宮田 佳樹博士, 池田 晃子技術職員, 太田 友子氏, その他多くの方々のご協力を頂きました。また炭素成分測定の際, 名古屋市環境科学研究所の山神 真紀子研究員, 池盛 文数研究員には測定機器の指導等, 様々なご協力をして頂きました。粒子の顕微鏡観察において, 名古屋大学博物館の野崎 ますみ技術職員には, 機器の指導ならびに花粉の同定に協力を頂きました。この場を持ちまして大変厚くお礼申し上げます。

6. 参考文献

- 1) 日本エアロゾル学会(編):エアロゾル用語集, 京都大学学術出版会,pp.20-21.(2004).
- 2) Dockery, DW.et al.:*New England Journal of Medicine*,329,pp.1753-1759.(1993).
- 3) Navakov, T. and Pnerner, J. F.:*Nature*,365,pp.823-835.(1993).
- 4) 秋元肇ら(編):対流圏大気の化学と地球環境, 学会出版センター,pp.183-197.(2002).
- 5) Fang, Jiasong.et al.:*Environ. Sci. Technol.*,36,pp.2598-2604.(2002).
- 6) Martinelli, L.et al.:*Atmospheric Environment*,36,pp.2427-2432.(2002).
- 7) Veneroni, D.et al.:*Atmospheric Environment*,43,pp.4491-4502.(2009).
- 8) Colette, L.et al.:*Geophysical Research Letters*, VOL. 32,L18809.(2005).
- 9) Stuiver, M.and Polach, H.:*Radiocarbon*, VOL.19,No.3,pp.355-363.(1977).
- 10) Ohta, S.:*Atmospheric Environmem*,Vol.24A,No.4,pp.815-822.(1990).
- 11) 小倉義光 : 一般気象学[第2版],東京大学出版会, pp.75-77.(1999).
- 12) 中村俊夫ら:名古屋大学加速器質量分析計業績報告書,XIX,pp.110-116.(2008).