

名古屋市における微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の ¹⁴C
¹⁴C of Particulate Matter 2.5 (PM_{2.5}) in Nagoya City

池盛文数^{1*}・山神真紀子¹・本庄浩司²・中村俊夫³
Fumikazu Ikemori^{1*}, Makiko Yamagami¹, Koji Honjyo², Toshio Nakamura³

¹名古屋市環境科学研究所 (Nagoya City Institute for Environmental Science)

²名古屋大学大学院環境学研究科 (Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University)

³名古屋大学年代測定総合研究センター (Center for Chronological Research, Nagoya University)

*Correspondence to: F. Ikemori; E-mail: ikemori@nagoyakankaken.net

Abstract

PM_{2.5} aerosols were collected in Nagoya. Daily sampling was also carried out from April 2003 to March 2004 (n = 173). The annual mean concentrations of PM_{2.5}, OC (Organic Carbon) and EC (Elemental Carbon) was 26.2, 5.3 and 4.9 μg/m³, respectively. When the sample was distributed to secure the sample amount that was able to be measured, it became 26 samples in total. When ¹⁴C concentration was measured, and pMC was calculated, the mean value of pMC was 37.1. In May and June, pMC was higher than other months. OC/EC that was the index of the secondary organic aerosol formation was similarly high in May and June. BC (Biomass-derived carbon) and FC (fossil-fuel-derived carbon) were calculated from the value of pMC. The correlation coefficient of BC and OC was 0.97. Moreover, the correlation coefficient of FC and EC was 0.97.

Keywords: ¹⁴C concentration; PM_{2.5}; Biomass-derived carbon; fossil-fuel-derived carbon

キーワード: ¹⁴C 濃度; 微小粒子状物質; 植物起源炭素; 化石燃料起源炭素

1. はじめに

大気中を浮遊する粒子状物質を浮遊粒子状物質という。粒子はその大きさにより粗大粒子と微小粒子に分類される。微小粒子は、呼吸によって取りこまれた際に、肺胞まで到達すると考えられており、気管支炎、肺炎、肺がんに対するリスクが懸念されている。その健康に対するリスクにより、環境省は2009年9月9日、微小粒子状物質 (PM_{2.5}) に関する環境基準を告示した。2001年度から環境省によって行われた微小粒子状物質曝露影響調査の報告¹⁾では、国内のPM_{2.5}濃度についても報告されている。報告では、都市部において多くの地点で環境基準である年平均値15 μg/m³を超えるような状況である。また、名古屋市において、近年SPM濃度は低下傾向にあるが、H15年度～H19年度において平均値は34～39 μg/m³という高濃度で推移している。

当研究所では、H15年度より、米国の標準測定法 (Federal Reference Method: FRM) によるフィルター採取を、大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 測定法暫定マニュアル²⁾に従い、市内1地点 (名古屋市南区) で継続的に行ってきた。これまで行ってきた成分分析により、PM_{2.5}の構成要素として、有機エアロゾルの寄与は大きい³⁾ことがわかっており、PM_{2.5}の削減対策を考える上で有機エアロゾルの発生源を把握することは極めて重要である。

PM_{2.5}の有機成分に関しては、有害大気汚染物質として多環芳香族炭化水素⁴⁾、二次生成のトレーサーとしてジカルボン酸類⁵⁾、バイオマス燃焼の指標としてレボグルコサン⁶⁾など国内でも

大学、研究機関が報告している。また近年、炭素同位体組成比 ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$) を測定することにより、 ^{14}C 濃度を求め、有機エアロゾルにおける化石燃料起源と、植物起源の寄与を推定する手法が注目されている⁷⁾。PM_{2.5}の削減対策を考えると、化石燃料由来は人為的な一次発生源、もしくは様々な活動の中で排出した揮発性有機化合物 (VOC) が大気中で二次生成した粒子が主であり、削減できる可能性を秘めている。また植物起源は、野焼きなどのバイオマス燃焼に加え、植物から排出される有機エアロゾル、その二次生成粒子が主であると考えられ、一部は削減可能であると考えられる。

このように ^{14}C 濃度による炭素起源推定を行うことは、削減可能な炭素を知る上でも重要であり、成分測定では決して得られない有益な情報を得ることができる。そこで今回、H15 年度に石英ろ紙上に採取した PM_{2.5} について $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ を測定し ^{14}C 濃度を求め、約一年間にわたる化石燃料由来とバイオマス起源由来の比率を推定したので報告する。

2. サンプルングおよび分析

2-1. サンプルングについて

PM_{2.5}のサンプルングは、FRM2000 (R&P 社製) を用いて、約 23.5 時間、流速 16.7 L/min で石英繊維ろ紙 (PALL 社製: PALLFLEX 2500QAT-UP) に採取した。石英繊維ろ紙は、900°C で 3 時間加熱処理を行い、ろ紙中に存在する炭素を除き、サンプルングに用いた。サンプルング地点は、名古屋市南区の名古屋市環境科学研究所 (4 階建て) の屋上でおこなった。地点の概略図を Fig 1 に示す。

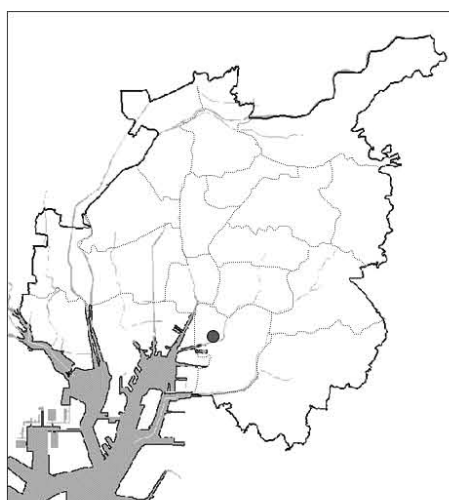


Fig. 1 サンプルング地点の概略図

2-2. 分析について

精度良く $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ を測定するためには、一測定につき 1 mg 以上の炭素が必要となる。今回採取した PM_{2.5} のサンプルについて、全炭素量 (TC) を熱分離・光学補正法により測定したところ、炭素が高濃度のサンプルでも一サンプルで炭素 1 mg を確保することは難しい。そこで、複数のサンプルを合わせて $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ の測定を行った。

炭素成分分析

炭素成分は、Sunset 社製 Carbon Analyzer を用い熱分離・光学補正法で IMPROVE プロトコル

により測定した⁸⁾。熱分離法は、ヘリウム雰囲気下で加熱し遊離した炭素を有機炭素 (OC : Organic Carbon)、その後、酸素とヘリウム雰囲気下で加熱して遊離した炭素を元素炭素 (EC : Elemental Carbon) とし測定する。光学補正とは、フィルター加熱中に起きる OC の熱分解炭化について光強度を用いて補正することを示し、反射光強度もしくは、透過光強度を用いて補正を行う。IMPROVE プロトコルとは、米国での IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments) で採用されている測定条件であり、光学補正は反射光強度を用いる。TC 濃度は OC と EC 濃度の合計値となる。Tab. 1 に炭素量分析の条件および、炭素成分の計算式を示す。このように測定した TC を参考に、月毎に 1 mg 以上なるようにサンプルを区切ったところ、合計 26 検体となった。

Tab. 1 分析条件および炭素量の計算

炭素フラクション	設定温度	分析雰囲気
OC1	120°C	He
OC2	240°C	He
OC3	450°C	He
OC4	550°C	He
EC1	550°C	98%He+2%O2
EC2	700°C	98%He+2%O2
EC3	800°C	98%He+2%O2
OC=OC1+OC2+OC3+OC4+補正炭素		
EC=EC1+EC2+EC3-補正炭素		
TC=OC+EC		

¹⁴C/¹²C の測定

PM_{2.5} 試料の ¹⁴C/¹²C 測定は、炭素量として 1 mg になるように合わせた数日分のフィルターを短冊形に切断し、測定に用いた。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 CO₂ 精製し、Fe を触媒として水素還元法により CO₂ 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 ¹⁴C/¹²C、¹³C/¹²C を測定した。

¹⁴C 濃度の表記法について述べる。Stuiver らの報告⁹⁾に従い、¹⁴C 濃度の表記に pMC (pMC : percent modern carbon) を用いる。これは試料の ¹⁴C 濃度を標準体の ¹⁴C 濃度 (標準体は NIST シュウ酸、以下略称 HOx II) で除した比を 100 倍して百分率で表したものである。計算式を以下に示す。

$$^{14}\text{C conc (pMC)} = (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample,corr}} / \{0.7459 (^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{HOx II, corr}}\} \times 100$$

Sample、HOx II の ¹⁴C/¹²C 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 ¹⁴C/¹²C の減衰を補正してある。用いた ¹⁴C の半減期は 5730 年である。常数 0.7459 は、NIST シュウ酸の ¹⁴C/¹²C を ¹⁴C 年代測定における ¹⁴C 初期濃度 (AD1950 の ¹⁴C 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。

3. 結果

対象期間のPM_{2.5}試料数は173であり、平均濃度は26.2 µg/m³であった。またOC、ECの平均濃度はそれぞれ、5.3 µg/m³、4.9 µg/m³であった。また、OC、ECのPM_{2.5}に対する含有率は、それぞれ22%、20%であり、PM_{2.5}を構成する主要な成分かつ、PM_{2.5}の濃度変動に大きな影響を与える着目すべき成分と考えられる。これらの試料は(¹⁴C/¹²C)比の測定の際に合わせて26検体となったが、それぞれの検体のPM_{2.5}、OC、ECの濃度変動をFig. 2に示す。

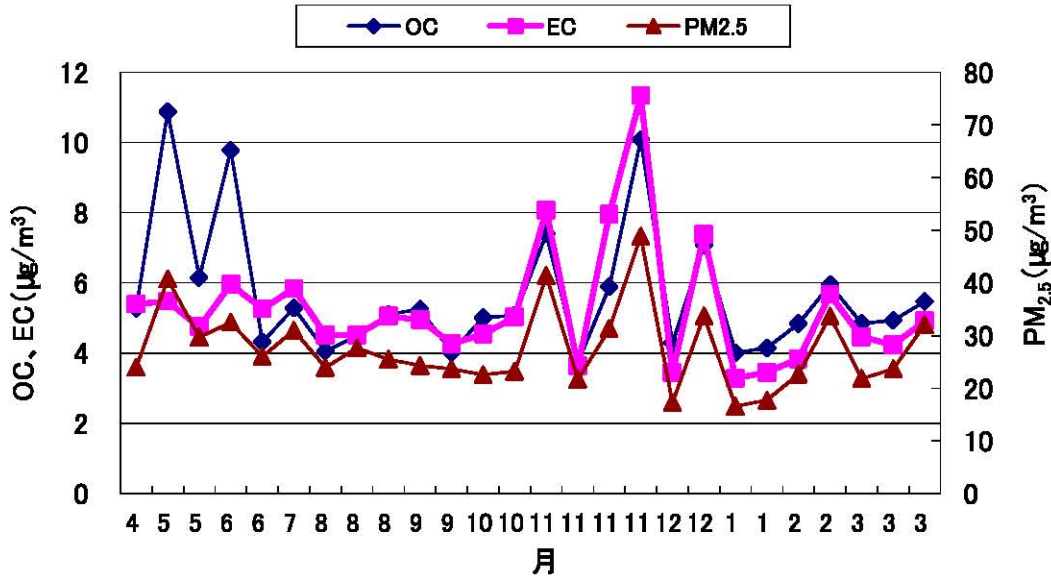


Fig. 2 PM_{2.5}、OC、ECの濃度変動

PM_{2.5}は、特に秋から冬にかけて、濃度の変動が激しく、また高濃度であった。OCは5月、6月、11月、12月に高濃度になっている。特に春はPM_{2.5}、ECと違う変動をしていることがわかった。ECはPM_{2.5}と同じような変動をしており、秋から冬にかけて高濃度がみられた。冬には接地逆転層が起りやすく、そのためSPMの高濃度が発生することが知られている。PM_{2.5}、OC、ECの高濃度も接地逆転層が原因の一つであると推測される。

続いて、測定した¹⁴C/¹²CよりpMCを計算したところ、pMCの平均値は37.1であった。pMCは5月～6月にかけて高く、その他の季節は概ね、30～40の間に収まっていた。春には、OCも高濃度になっており、pMC上昇に寄与していると推測される。PM_{2.5}は微小な粒子であるため、植物起源である花粉などは含まれないと考えられる。植物由来の有機エアロゾルの一つとして、植物由来VOCの二次生成粒子の寄与が考えられる。特に春は、大陸から光化学オキシダントが輸送され、高濃度イベントがしばしば引き起こされていることが知られており¹⁰⁾、大陸由来の植物VOC、また国内発生の植物VOCが二次生成し、粒子化していることが考えられる。

二次生成の一つの指標として、OC/EC比を用いて検証する方法が報告されている¹¹⁾。これは、発生源からのOCとECの排出は一定であり、その比が高くなるということは、ECを排出する発生源以外からのOCの寄与があると考えられ、それが大気中の二次生成由来であるという考えに基づいている。pMCとOC/ECの変動をFig. 3に示す。春のpMCが高い検体は、OC/ECも高く、二次生成の寄与が示唆される。ただし、春先は大陸からの輸送が活発な時期であり、必ずしも二次生成物質だけに限らず、様々な有機エアロゾルが輸送されている可能性があり、大陸からの二次生成以外の有機エアロゾルが上積みされることによりOC/EC比が上昇している可能性も考えられる。どのような有機エアロゾルが原因で、OC/EC比を上昇させたかは今後の

検討課題であり、今回のような現象が、毎年起きているのかも調査する必要がある。

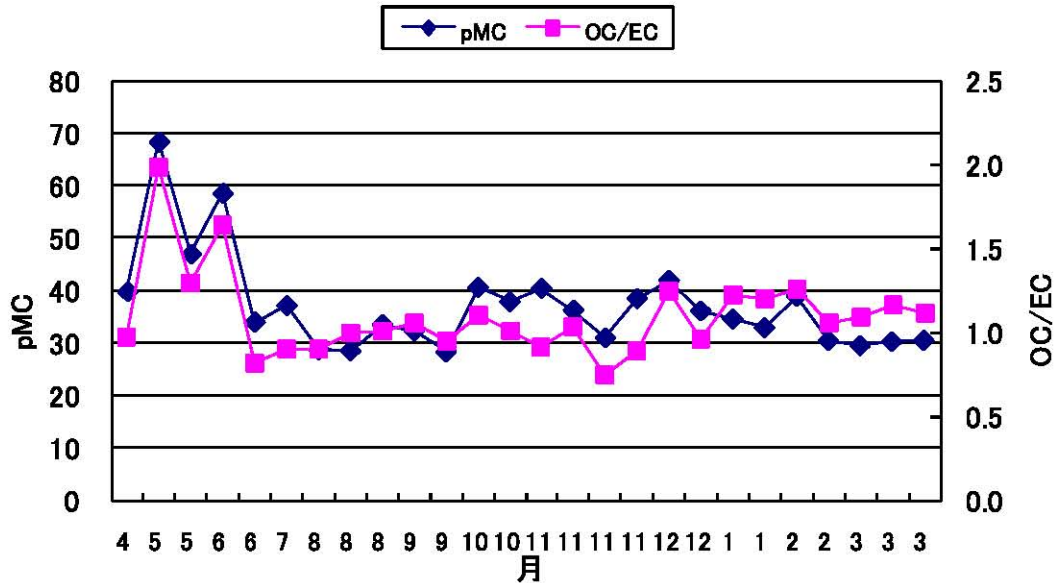


Fig. 3 pMC および OC/EC の変動

続いて、pMC の値から、BC (Biomass-derived carbon)、FC (fossil-fuel-derived carbon) を計算した。計算には、高橋らが報告している計算式⁷⁾を用いた。計算式を以下に示す。

$$\begin{aligned} \text{biomass carbon (BC)} &= (\text{pMC}/100 \times \text{total carbon}) \times f \\ \text{fossil fuel carbon (FC)} &= \text{total carbon} - \text{BC} \qquad f = 0.935 \end{aligned}$$

BC、FC の平均濃度はそれぞれ $3.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $7.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。また、TC に占める含有率はそれぞれ、36%、64%となった。Fig. 4 に、BC、FC の TC 対する含有率の変動を示す。

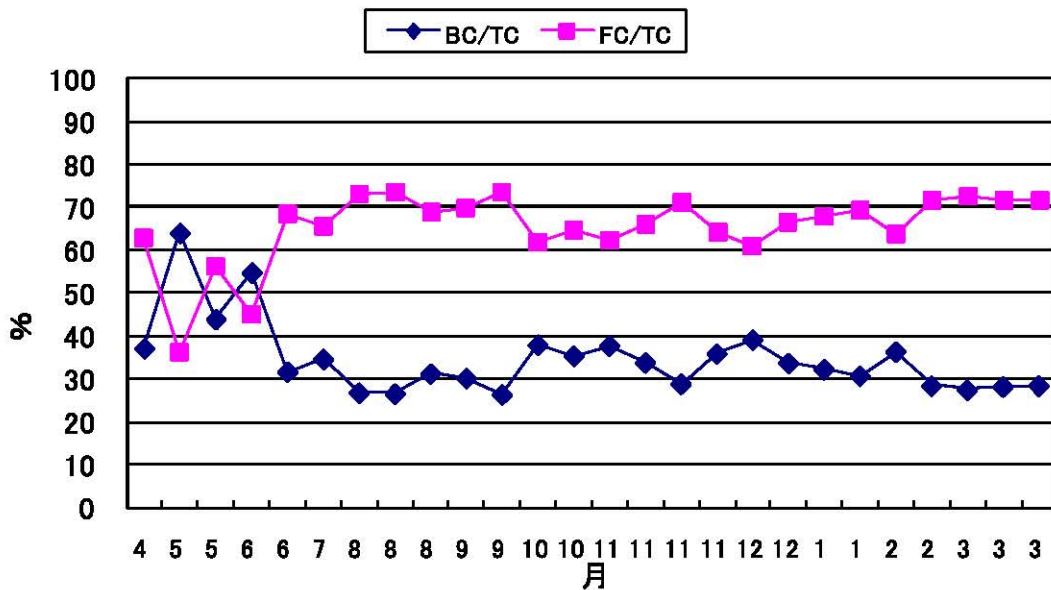


Fig. 4 BC、FC の TC 対する含有率の変動

BC、FC に対して OC、EC との相関性を確認した (Tab. 2)。BC と OC との相関係数は、0.97 であり 1%の有意水準で強い相関が見られた。また FC と EC との相関係数も 0.97 であり 1%の有意水準で強い相関が見られた。

Tab. 2 OC、EC、BC、FC の相関関係

	OC	EC	BC	FC
OC	1.00			
EC	0.69	1.00		
BC	0.97	0.58	1.00	
FC	0.57	0.97	0.42	1.00
				n =26

以上より、春には植物由来の二次生成物の寄与が示唆されるが、植物 VOC からの二次生成物質の報告があるため、より具体的な成分測定を行う必要があると考えられる。また、OC が国内の発生なのか、大陸からの輸送なのか、後方流跡線や気象、またイオン成分などを含めた解析を行い、検証していく必要がある。

4. 参考文献

- 1) 環境省. 微小粒子状物質暴露影響調査報告書2007.
- 2) 環境省. 大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 測定法暫定マニュアル, 2007
- 3) 山神真紀子, 生活衛生, 第53巻, 第4号, P23-30 (2009).
- 4) T. Ohura, T. Noda, T. Amagai, M. Fusaya. Prediction of personal exposure to PM2.5 and carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons by their concentrations in residential microenvironments. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 5592-5599 (2005).
- 5) L. Bao, K. Sekiguchi, Q. Wang, K. Sakamoto. Comparison of Water-Soluble Organic Components in Size-Segregated Particles between a Roadside and a Suburban Site in Saitama, Japan. *Aerosol and Air Quality Research*, 9: 412-420, 2009
- 6) H. Hagino, M. Kotaki, K. Sakamoto. Radiocarbon Content in Urban Atmospheric Aerosols. *J. Aerosol Res. Jpn.*, 21(1), 38-34 (2006)
- 7) K. Takahashi, M. Hirabayashi, K. Tanabe, Y. Shibata, M. Nishikawa, K. Sakamoto. Radiocarbon Content in Urban Atmospheric Aerosols. *Water Air Soil Pollut* (2007) 185:305-310
- 8) Chow, J. C., Watson, J. G., Crow, D., Lowenthal, D. H., and Merrifield, T. (2001). Comparison of IMPROVE and NIOSH Carbon Measurements, *Aerosol Sci. Technol.* 34:23-34.
- 9) Stuvier, M., Polach, H.A., 1977. Reporting of 14C data. *Radiocarbon* 19 (3), 355-363.
- 10) 早崎将光, 大原利眞, 黒川純一, 鷲野伊津志, 清水厚 (2008) 2007年5月8-9日に発生した広域的な光化学オゾン汚染: 観測データ解析. 大気環境学会誌, 43 (4), 225-237
- 11) Turpin, B.J., Huntzicker, J.J., 1995. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS. *Atmospheric Environment* 29,

3527–3544.

12) Pingqing Fu, Kimitaka Kawamura, Chandra M. Pavuluri, Jing Chen, T. Swaminathan. Contributions of isoprene, α/β -pinene and β -caryophyllene to secondary organic aerosol in tropical India. *Low Temperature Science*, 68 (2010), 79-88