

都市および山岳地域における炭素エアロゾル中 ^{14}C 濃度の特徴 Characterization of ^{14}C concentrations in carbon aerosol at city and mountain stations

池盛文数^{1,2*}・宮原裕一³・中島大介⁴・中村俊夫⁵
Fumikazu Ikemori^{1,2*}, Yuich Miyabara³, Daisuke Nakajima⁴, Toshio Nakamura⁵

¹名古屋大学大学院環境学研究科・²名古屋市環境科学調査センター・

³信州大学山岳科学総合研究所・⁴国立環境研究所・⁵名古屋大学年代測定総合研究センター

¹Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University・²Nagoya City Institute for Environmental Science・³Institute of Mountain Science, Shinshu University・⁴National Institute for Environmental Studies・

⁵Center for Chronological Research, Nagoya University

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

Abstract

To estimate the contributions of Fossil-derived Carbon (Fos-C) and Bio-derived-Carbon (Bio-C) in some regions in Japan, ^{14}C concentration of total carbon in Total suspended particles (TSP) was measured at three sites (Nagoya (n=16), Suwa (n=15) and Kamikochi (n=9)) in Japan. Average values of pMC (% Modern Carbon) were (Nagoya < Suwa < Kamikochi). Average concentrations of Bio-C were (Nagoya > Suwa > Kamikochi). Average concentrations of Fos-C were (Nagoya > Suwa > Kamikochi). The high concentrations of Bio-C at three sites in spring were caused by pollens. The influences of biomass burning increased pMC value in fall in Nagoya. The increase of pMC and WSOC concentrations indicated that secondary organic carbon was generated from Bio-C in summer in Suwa. The decreased of pMC value in winter in Kamikochi was caused by low concentrations of Bio-C. WSOC/OC was large ratio in this season in Kamikochi indicated that OC was transported from distant places because secondary reaction was hard to progress in vicinity in winter.

Keywords: ^{14}C ; TSP

1. はじめに

大気エアロゾルは、ヒトに対する健康影響、また気候変動に関わる因子の一つと考えられており、その環境動態が注目されている。特に炭素成分は主要構成要素として知られているが、その発生源は多様性に富んでいるためその起源を知ることは非常に難しく、様々なアプローチによる研究が行われている。近年、同位体元素を用いた環境動態に関する研究が進められる中で、放射性炭素 ^{14}C をマーカーとして用いたエアロゾル中の炭素、また成分として多環芳香族炭化水素などに関する研究が行われている。 ^{14}C は、化石燃料由来と現生植物由来の配合比を定量できる有力なツールである。国内においては、エアロゾルに関する ^{14}C の知見は多くなく、季節的、地域的な特徴や、二つの起源の炭素の二次生成への関わりについて、精力的な研究が期待されている。我々はこれまでに、名古屋の大気粉塵（本庄ほか, 2011）、名古屋の $\text{PM}_{2.5}$ （池盛ほか, 2011）、多地点（名古屋、福岡、諏訪、上高地）での同期観測（池盛ほか, 2013）について報告している。今回、2013年の報告結果に続けて、名古屋、諏訪、上高地の大気粉塵サンプルについて ^{14}C 測定、炭素やイオンなどの主成分測定を行い、pMCの変動要因や、植物、化石燃料起源の炭素の発生要因について解析をしたので報告する。

2. 方法

●大気試料のサンプリング

大気粉塵 (Total Suspended Particle : TSP) はハイボリュームエアサンプラーで 700 L/min で採取した。採取地点については、Fig. 1 に示すとおりである。

・名古屋 (都市) …名古屋市環境科学調査センター屋上
基本一週間連続捕集のサンプリングをサンプラーの故障や停電がない限り毎週行なった。

・諏訪 (盆地) …信州大学山岳科学総合研究所山地水環境教育研究センター屋上
基本一週間連続捕集のサンプリングを基本、月に 1、2 回行なった。

・上高地 (山岳地帯) …信州大学山岳科学総合研究所上高地ステーション
基本一週間連続捕集のサンプリングを適宜行なった。



Fig. 1. Sampling sites.

●主要成分の測定

採取した TSP 試料の一部を用いて、炭素分析計 (Sunset lab.) で IMPROVE プロトコルにより OC、EC (反射光により、OC の炭化を補正)、イオンクロマトグラフ法によりイオン成分 (カチオン: Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、アニオン: Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})、TOC 計 (Shimadzu) により WSOC を測定した (Fig. 2)。非水溶性有機炭素 (以下 WINSOC) は OC から WSOC を引いて算出した。

● ^{14}C 濃度の測定とバイオマス起源炭素及び化石燃料起源炭素の定量化

採取した TSP 試料の一部を酸化銅、銅、銀線と共に真空封管し、高温で燃焼して CO_2 化した後、 CO_2 を精製、グラファイトへ変換し、測定用ターゲットを作成して、TC 中の ^{14}C 濃度をタンデム加速質量分析計により測定した (Fig. 2)。 ^{14}C 濃度は pMC (percent Modern Carbon) で表記する。Bio-C および Fos-C については、以下の計算式より求めた。

$$(\text{Bio-C}) = \text{TC} \times (\text{pMC}_{\text{TC}} / 101.5) \quad \text{pMC}_{\text{TC}} \text{ は各試料における TC の pMC}$$

$$(\text{Fos-C}) = \text{TC} - \text{BC}$$

101.5 は 2010 年に名古屋大学内の木の葉について測定された pMC 値 (本庄ほか, 2011)

植物起源炭素 (Bio-derived Carbon: Bio-C) と化石燃料起源炭素 (Fossil-derived Carbon: Fos-C) の配合率を割り出し、各々を定量化した (Fig. 3)。

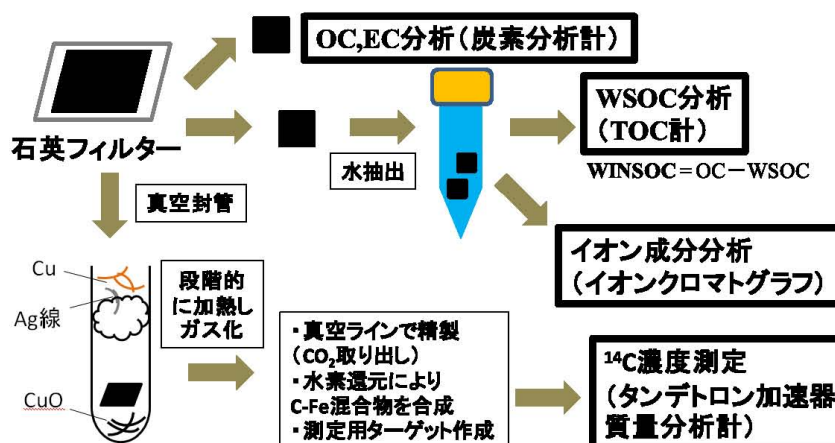


Fig. 2. Analytical Scheme.

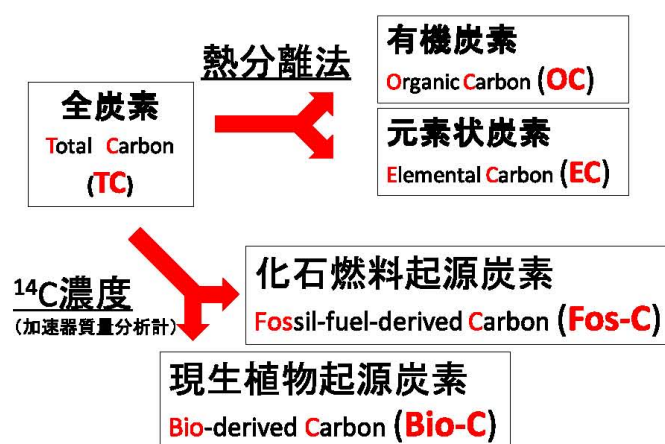


Fig. 3. Division of carbon fractions from different methods.

3. 結果と考察

3-1 名古屋、諏訪および上高地の TSP 中 ¹⁴C 濃度および Bio-C、Fos-C

TSP に関して、名古屋と諏訪もしくは上高地で同時期にサンプリングしているものを選んで放射性炭素 ¹⁴C の測定を行った (名古屋 16 試料、諏訪 15 試料、上高地 9 試料)。各地点の pMC の平均値±標準偏差、最大値、最小値を Table 1 に、pMC 値の変動を Fig. 4 に示す。Table 1 より、pMC 値は (名古屋<諏訪<上高地) の順となった。名古屋は日本有数の大都市であり、市内、また近傍に工場などの大規模発生源を持ち交通量も多いため、化石燃料起源粒子の排出が山岳地帯よりも多いことが容易に想像でき、pMC 値の差に大きく影響していると考えられる。盆地と山岳地帯を比較すると、上高地は自家用車の入山規制があり、また近傍に工場なども存在しないため、より高い pMC 値になったと考えられる。地点別の pMC 値の変動をみると、名古屋は夏 (7、8 月) に比較的 low、秋や春に比較的高い pMC 値を取ることがわかった。また変動は三地点の中で一番小さかった。諏訪は春に pMC 値が高く、徐々に減少傾向にあることがわかった。上高地は冬に pMC が大きく減少することがわかった。また変動は三地点で一番大きかった。各地点の詳しい考察は 3-2 で述べる。

Table 1. Average, maximum and minimum of pMC at 3 sites.

地点	測定試料数	平均値±標準偏差	最大値	最小値
名古屋	16	50.1 ± 6.0	61.3	40.4
諏訪	15	66.7 ± 9.7	85.2	51.9
上高地	9	90.0 ± 17.0	117.7	63.2

単位: pMC

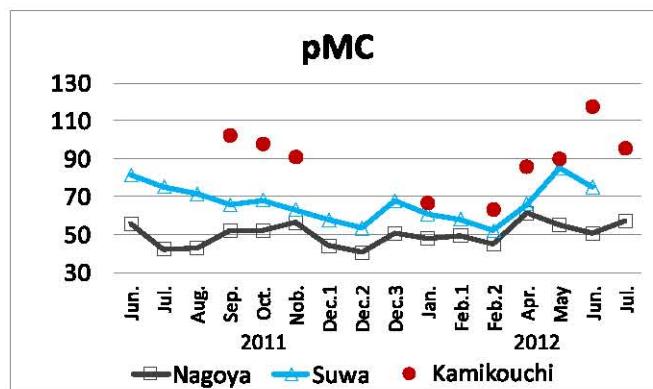


Fig. 4. Variation of pMC at 3 sites.

Bio-C に関しては、平均値では（名古屋>諏訪>上高地）となったが諏訪と上高地では大きな差はなかった（Table 2）。最大値は名古屋よりも、諏訪、上高地が大きく、この二地点は変動が大きかった。Fos-C に関して、平均値は Bio-C と同じように（名古屋>諏訪>上高地）となったが、各地点間の差が大きく、Bio-C に比べると各地点での変動は小さかった。地点別の Bio-C の変動をみると、名古屋は秋や春に比較的高く、夏に関しては 2012 年の試料は低濃度、2013 年の試料は高濃度であった（Fig. 5）。諏訪は、夏と春に高いことがわかった。上高地は、春に高く、冬にはかなり低濃度であることがわかった。地点別の Fos-C の変動をみると、名古屋は夏が比較的低濃度であり、他の季節は濃度変動が大きく、高濃度と低濃度が観測された。諏訪は濃度変化に乏しかった。上高地は低濃度ながら春季に上昇傾向にあった。各地点の詳細な考察は 3-2 で述べる。

Table 2. Average, maximum and minimum of Bio-C and Fos-C at 3 sites.

Bio-C					
地点	測定試料数	平均値±標準偏差	最大値	最小値	
名古屋	16	3.0 ± 0.92	4.5	1.7	
諏訪	15	2.6 ± 1.2	6.1	1.3	
上高地	9	2.4 ± 1.6	6.1	1.3	

単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Fos-C					
地点	測定試料数	平均値±標準偏差	最大値	最小値	
名古屋	16	2.9 ± 0.60	4.0	1.9	
諏訪	15	1.2 ± 0.24	1.8	0.69	
上高地	9	0.20 ± 0.16	0.44	0.00	

単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

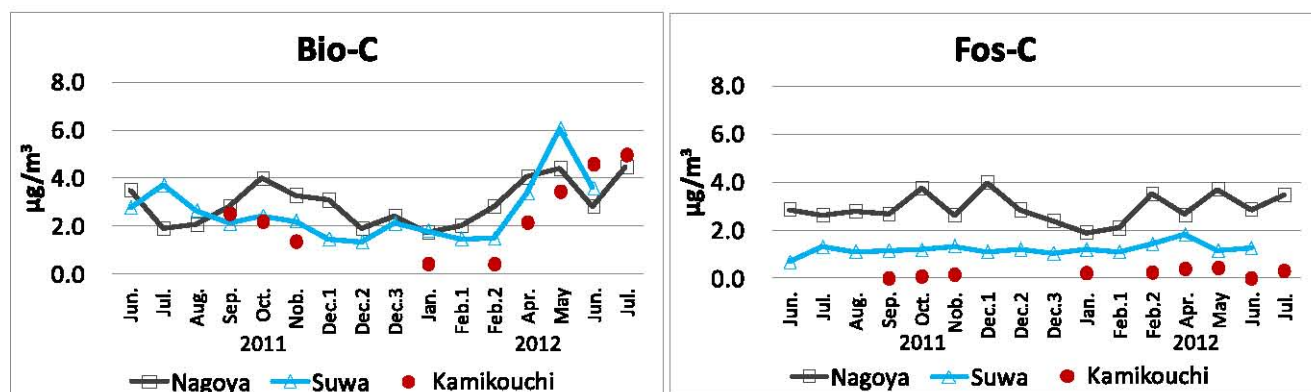


Fig. 5. Variations of Bio-C and Fos-C at 3 sites.

3-2 各地点の炭素組成の変動要因の考察

○名古屋について

秋に関しては、稲わらなどの野焼きが都市エアロゾルに大きな影響を与えることが、日本国内、東京など大都市でも報告されている。バイオマス燃焼の指標として K^+ が用いられるが、今回の試料に関しても秋には高い傾向があり、秋に pMC が高くなるのは、バイオマス燃焼の寄与が大きいことを示唆している。続いて、春に pMC が高くなるのは、花粉などの植物の影響と考えられる。花粉は非水溶性の高分子有機化合物が骨格をなしていると考えられるが、春季には WINSOC の濃度が他の季節に比べ高くなっており、花粉の存在が示唆される。WINSOC は化石燃料の燃焼からも多く排出されるが、同じく排出される EC の濃度に上昇が見られないことから、WINSOC の上昇が花粉であることが強く示唆される。花粉の粒径は数十 μm と言われるが、ハイボリュームエアサンプラーでは約 100 μm 以下の粒子がサンプリングされるので、花粉も対象となる。また、2012 年 7 月に pMC が高く、Bio-C が上昇しているが、二次生成の指標とされる WSOC も上昇しており、二次生成の寄与が考えられる。ただし、Fos-C も緩やかながら上昇しており、どちらの起源の炭素も二次生成に寄与していることが考えられる。2011 年の夏は pMC が低く、Bio-C、Fos-C 濃度も高くない。WSOC 濃度も低いので、二次生成が進んでいないことが考えられる。二次生成については、WSOC の ^{14}C 濃度を測定することにより、どちらの炭素起源が二次生成に関与しているかより明確になると考えられる。また二次生成は日内変動が大きいと考えられるため、高時間分解（数時間）でのサンプリング試料に対して炭素同位体測定を行うことも有効であると考えられる。

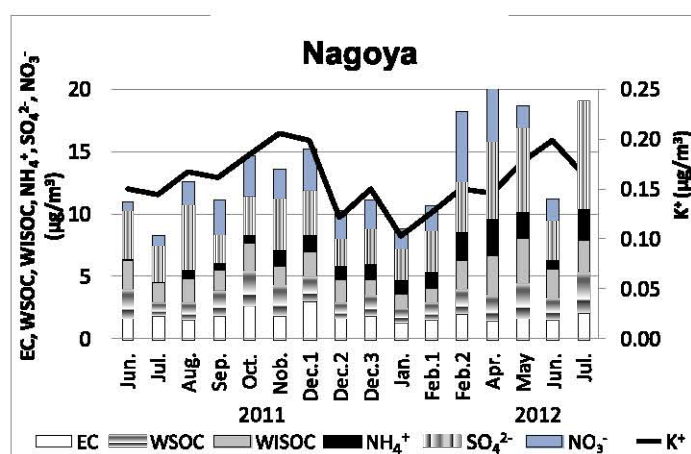


Fig. 6. Variations of carbon and ion elements in TSP in Nagoya.

○諏訪について

春に pMC が高くなるのは、他地点と同様に花粉などの植物の影響と考えられる。WINSOC も他の季節に比べ高くなっており、花粉の存在が示唆される。バイオマス燃焼の指標の K^+ は 8 月と春季に高いが、8 月に関しては、Bio-C が上昇しておらず、 K^+ はバイオマス燃焼以外の要因で上昇したことが考えられる。春季に関しては、国内では春季の野焼きなどのバイオマス燃焼についての報告が少なく、現地特有のバイオマス燃焼の存在が示唆される。2011 年 7 月に pMC が高く、Bio-C が上昇しているが、二次生成の指標とされる WSOC も上昇しており、二次生成の寄与が考えられる。WSOC は植物燃焼からも排出されるが、 K^+ が増加していないため、その寄与は小さいと考えられる。前に述べたように、名古屋では 2011 年の 7 月は WSOC が低く、あまり二次生成の寄与は大きくないと考えられ、諏訪の結果と大きく異なるため、二次生成に関しては地域差が大きいことがわかった。Fos-C の変動は大きくないが、同様に EC もあまり変動していない。相関もよく ($r=0.72$, $n=15$)、化石燃料燃焼からの寄与が大きいことが示唆される。

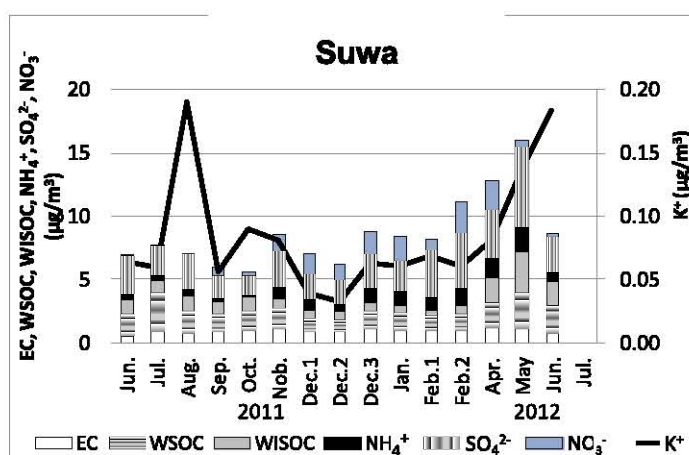


Fig. 7. Variations of carbon and ion elements in TSP in Suwa.

○上高地について

12 月の試料についてはグラファイト化が進行せず ^{14}C 濃度測定ができなかった。春に pMC が高くなるのは、名古屋と同様に花粉などの植物の影響と考えられる (Fig. 8)。ただし WSOC も WINSOC と同等と比較的高濃度であるため、バイオマス燃焼、または二次生成の寄与も大きいことが考えられる。6 月の試料では、現在の大気中 CO_2 の ^{14}C 濃度よりも大気粉塵中の ^{14}C 濃度が高いという結果が得られた。 K^+ が高くバイオマス燃焼の影響が示唆されるが、このような高い値を取る原因として、1950 年以降に成長した木の燃焼から排出された粒子の影響が考えられる。核実験が行われた 1950 年以降に、大気中 CO_2 の ^{14}C 濃度が劇的に増加しており、木の年輪に高濃度の ^{14}C が蓄えられていることが知られている。ヨーロッパでも現在の大気中 CO_2 濃度より高い ^{14}C 濃度を持つ木が燃え、エアロゾル中の ^{14}C 濃度が現在の大気中 CO_2 の ^{14}C 濃度よりも高いことが報告されている。1 月と 3 月に pMC が減少しているが、近傍の燃焼発生源を示すと考えられている NO_3^- の濃度が低く、わずかな濃度ではあるが長距離輸送の可能性が示唆される。冬季は気温が低く、近傍での二次生成が起きにくい WSOC が OC の約 7 割を占めていることから、輸送中に徐々に酸化反応が進んだことが考えられる。これは、冬季の上高地が日本の中心付近でも大陸からの越境輸送を観測できるモニタリングポイントである可能性を示唆していると考えられる。

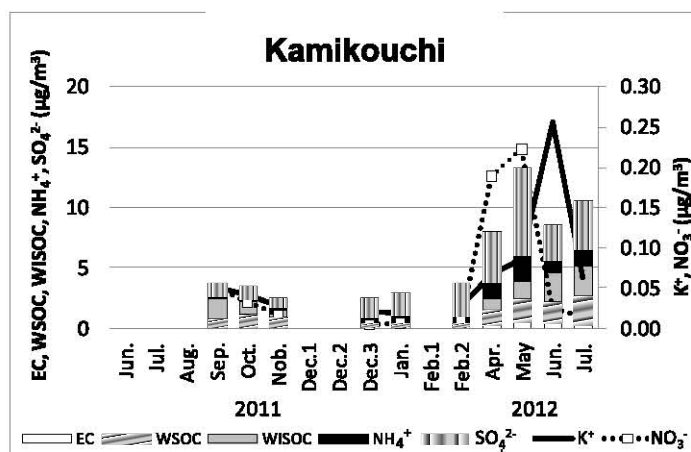


Fig. 8. Variations of carbon and ion elements in TSP in Kamikouchi.

4. まとめ

名古屋と諏訪もしくは上高地で同時期にサンプリングした TSP 試料に関して、放射性炭素 ^{14}C の測定を行った (名古屋 16 試料、諏訪 15 試料、上高地 9 試料)。各地点の pMC 値は (名古屋 < 諏訪 < 上高地) の順となり、人為的な粒子排出が多いと考えられる都市部 (名古屋) の TSP 中における化石燃料の割合が多かった。また盆地と山岳地帯を比較すると、上高地は自家用車の入山規制があり、また近くに工場なども存在しないため、より高い pMC 値になったと考えられる。どの地点も春に高い pMC 値を取ることがわかった。pMC 値の変動は、名古屋が三地点の中で一番小さく、上高地が最も大きく変動した。

Bio-C に関しては、平均値が (名古屋 > 諏訪 > 上高地) となった。最大値は名古屋よりも、諏訪、上高地が大きく、この二地点は変動が大きかった。Fos-C に関して、平均値は Bio-C と同じように (名古屋 > 諏訪 > 上高地) となったが、各地点間の差が大きく、Bio-C に比べると各地点での変動は小さかった。他の成分濃度を見ると、春に pMC および Bio-C が大きくなるのは、花粉などの自然起源植物由来炭素が原因と考えられる。また名古屋では秋にバイオマス燃焼の影響が示唆され、これが Bio-C 濃度を高くしていると考えられる。二次生成については、名古屋では、化石燃料起源、植物起源の両方、諏訪で植物由来炭素が大きく関与していることが考えられたが、WSOC の ^{14}C 濃度を測定することにより、どちらの炭素起源が二次生成に関与しているかより明確になると考えられる。冬季の上高地は、他の季節よりも Bio-C 濃度が減少し、pMC 値が小さくなった。また WSOC が OC の約 7 割を占めており、遠方からの輸送中に徐々に酸化反応が進んだ粒子の影響を受けていることが考えられた。これは日本の中心付近でも大陸からの越境輸送を観測できるモニタリングポイントである可能性を示唆している。

Acknowledgments

This work was funded by the Sasakawa Scientific Research Grant from The Japan Science Society.

引用文献

- 本庄浩司, 中村俊夫 (2011) 名古屋市におけるエアロゾル粒子中 ^{14}C 濃度-炭素成分の発生源推定-. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(XXII), 152-161.
- 池盛文数, 山神真紀子, 本庄浩司, 中村俊夫 (2011) 名古屋市における微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の ^{14}C . 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(XXII), 162-168.
- 池盛文数, 肥後隼人, 宮原裕一, 中島大介, 中村俊夫 (2011) 福岡、名古屋、諏訪、上高地における TSP 中の炭素同位体 ^{14}C . 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書(XXIV), 183-186.