

放射性炭素同位体比を用いた大気粉塵中炭素成分の発生源解析に関する研究

環境システムコース・環境プロセス工学分野

47-16639 遠藤 充雄

1. 緒言

大気粉塵（特に空気動学的直径が $2.5 \mu\text{m}$ 以下の粒子）は粒径や成分に依存して呼吸器疾患を引き起こすものと考えられており、公衆衛生上の問題となっている。そのため、正確な汚染源の特定が重要である。これまで大気粉塵の発生源解析は、拡散シミュレーションモデルや、リセプターモデル(CMB法)によって行われてきた。こうした解析の結果、日本における粉塵の発生源は土壌・海塩などの自然由来、自動車・工場などの産業由来などに分別されている。しかし、特徴的な化学成分が知られていない発生源の寄与は明らかにならないという制約がある。また、これらのモデルで考えられていた発生源以外にも粉塵の発生源が存在している可能性もある。これらのことから、粉塵中に約 20% ~ 30% 存在している炭素の発生源を明らかにすることは大気粉塵の発生源解析に重要な情報となる可能性がある。近年、この種の研究に放射性炭素の分析が有効であると米国の研究で示されている¹⁾。

2. 目的

本研究では、より詳細に大気粉塵の発生源解析をおこなうために、大気粉塵中 ^{14}C を新たな指標とするべく、国立環境研究所・加速器質量分析施設 (NIES-TERRA) において大気粉塵の ^{14}C 測定方法を確立する。

大気粉塵中の“化石燃料炭素”と“バイオマス炭素”の割合を明らかにする。

従来の CMB 法と ^{14}C 法を組み合わせ、大気粉塵発生源解析をおこなう。

ことを目的とする。

3. ^{14}C 測定について

放射性同位体である ^{14}C は、大気に宇宙線が照射されると窒素から生成され、大気中の濃度はほぼ一定であることが知られている。 ^{14}C は放射性核種であるため半減期 5730 年で線を放出して ^{14}N にもどる。 ^{14}C は、酸化されることによって生成された $^{14}\text{CO}_2$ として、地圏・水圏の炭素循環に取り込まれる。地表では光合成によって植物に取り込まれ、食物連鎖によって人間や動物にも取り込まれる。これら生命体中の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比は、大気のそれとほぼ同じである (100 pMC*)。一方、生命体の死後、その死骸は 1 つの閉鎖系になり、 ^{14}C は供給されなくなることから $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比は時間の経過とともに半減期に従って小さくなっていく。よって、数十万年の時間をかけ生物遺骸から生成する化石燃料は、 ^{14}C を含んでいない (0 pMC)。つまり ^{14}C 測定は“化石燃料炭素”と“バイオマス炭素”を明確に区別することができるのである。以上より、あらゆる試料中の炭素が“化石燃料炭素 (0 pMC)”と“バイオマス炭素 (100 pMC)”の混合物であると考え、 ^{14}C 測定を行うことにより、試料中の“化石燃料炭素”と“バイオマス炭素”の割合を知ることができる。

従来の ^{14}C 測定法は、 ^{14}C から放出される線を直接数える方法 (液体シンチレーションカウンタ法等) であった。しかし、試料が数 g 必要であり、また測定に数千時間を要するために、微量多数の試料の分析を必要とする、環境分野への適用は遅れていた。しかし、AMS (加速器質量分析法) の開発により、1 mg 以下の試料での短時間測定が可能となった。

* pMC (Percent Modern Carbon) とは 1950 年のバイオマス中の $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比を 100pMC と定義したものである。

4. 試料調製の流れ

試料調製の流れを Fig.1 に示す。試料・酸化銅（酸化剤）・還元銅（NO_x を N₂ に還元）及び銀片（ハロゲンの除去）を石英管に入れ、真空状態にした後 850 で燃焼させ試料中の炭素を CO₂ まで酸化させた。そして、真空ライン操作により CO₂ を分離精製しグラファイト反応管に集めた。その後、H₂ を入れ Fe を触媒として CO₂ からグラファイトを生成した。最後に AMS で ¹⁴C/¹²C 比を測定した。また同時に ¹³C/¹²C も測定し、同位体分別効果の補正を行った。

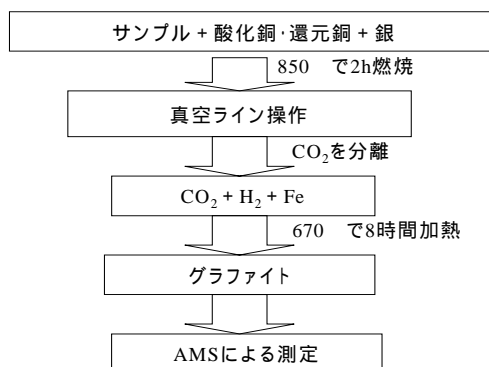


Fig. 1 試料調製の流れ

5. 基礎実験

NIES-TERRA ではこれまで大気粉塵の ¹⁴C 分析の経験がなかったため、各種基礎検討を行った。実大気粉塵は石英フィルター上に捕集されるため、フィルターごと試料を燃焼させる必要がある。しかし、NIES-TERRA で通常試料燃焼用に利用されている石英燃焼管（直径 9 mm）には入れることができない。そこで、大容量燃焼管を作製し（Fig. 2）、¹⁴C の国際的な標準である HOxII (SRM 4990C) と、東京都内で 1997 年 5 月～2000 年 7 月にマッシュサンプラーで捕集した大気粉塵を混合した標準物質（Ref.APM）を試料とし、グラファイト精製条件の検討をおこなった。その結果、

サンプリング用石英フィルターは 850 以上で前焼きし、炭素の汚染を除去する必要がある。

大気粉塵試料の燃焼温度を 850 以上にするとにより、100%の炭素回収率を得た。大容量燃焼管の容積が約 6 倍と大きいために、試料燃焼時に入れる銅の量は通常燃焼法（酸化銅 1 g、還元銅 0.5 g）の 5 倍以上必要であった。

一部の大气粉塵試料はグラファイト生成のために、ハロゲン除去用の銀が通常量（0.01 g）の 10 倍必要であった。

炭酸塩を除去するためには、常温で塩酸蒸気と 6 時間以上反応させればよい。

以上の知見が得られ、大気粉塵試料からのグラファイト精製条件を確立することができた。

この条件のもとで自動車排出粒子、ごみ焼却場フライアッシュ、石炭フライアッシュなどの ¹⁴C を測定した。石炭フライアッシュ、自動車排出粒子に関しては原料が化石燃焼であるにもかかわらず、それぞれ 14.6 pMC、5.4 pMC という値が示されたが、塩酸処理した試料については予想通り 0 pMC という結果が得られた。理由としてフライアッシュなどの試料では燃焼過程において大気中の CO₂

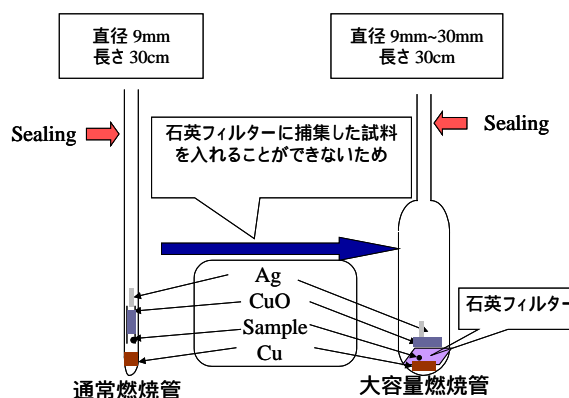


Fig. 2 通常燃焼管と大容量燃焼管

Table 1 ¹⁴C 測定結果

試料	未酸処理(pMC)	塩酸処理(pMC)
焼却場フライアッシュA	96.8	94.4
焼却場フライアッシュB	85.2	84.5
焼却場フライアッシュC	103.2	102.2
焼却場フライアッシュD	75.4	60.9
石炭フライアッシュ	14.6	0.8
ディーゼルフォークリフト	0.5	0.5
ディーゼル粒子	5.4	0.5
自動車排出粒子	1.3	0.3
Ref.APM	33.7	19.6

を取り込むことによって生成された炭酸塩などを含有している可能性が考えられる。ごみ焼却場フライアッシュは、塩酸処理をした試料と未処理の試料を比較した結果、pMCの変化にばらつきがあることがわかった。以上のことから、分析方法の確立と同時にそれぞれの発生源に特徴的な pMC 値を確認することができた。

6. 大気粉塵中の¹⁴C測定

粒子の粒径により健康への影響の程度が異なり、また発生源も異なると考えられていることから、本研究では大気粉塵を分級捕集した。短期間に大量の大気粉塵を捕集できるハイボリュームアンダーセンエアサンプラーを用いて、2002年4月9日～16日、6月3～10日、7月31日～8月6日、9月30日～10月6日の期間にそれぞれ一週間連続で捕集した。このサンプラーは大気粉塵を直径約30cmの石英フィルター4段と、20cm×25cmのバックアップフィルターの合計5段階に分級捕集するものである。粉塵試料は塩酸蒸気処理後、¹⁴C測定を行った。塩酸処理前後のpMCから計算すると、全炭素量の10～20%程度が炭酸塩であるという結果になったが、大気粉塵中の炭酸塩含有量は全炭素中の1%未満²⁾であるという報告もあり、本研究結果と一致しなかった。炭酸塩以外の炭素成分が塩酸処理によって除去されている可能性もあり、今後の検討課題である。Fig.3には塩酸処理を行っていないデータを示す。

一般に微細側の粒子は燃焼起源物質が支配的であり、自然起源のものは少ないと考えられている。今回の実験では1.1 μm以下の粒子には、“化石燃料炭素”と“バイオマス炭素”がともに多量に存在していることがわかった。このことから、野焼き・調理・焼却場などからの燃焼起源バイオマス炭素が多く存在している可能性が考えられた。一方、粗大粒子には化石燃料炭素がバイオマス炭素と同程度の量存在していた。粗大粒子は一般的に自然起源のものが支配的であると考えられているが、本研究により粗大粒子にも化石燃料炭素が多く含まれていることが明らかになった。化石燃料炭素とバイオマス炭素の季節変動をFig.4に示す。1.1 μm以下の粉塵中総炭素量の変動は化石燃料炭素の変動量による影響をより大き

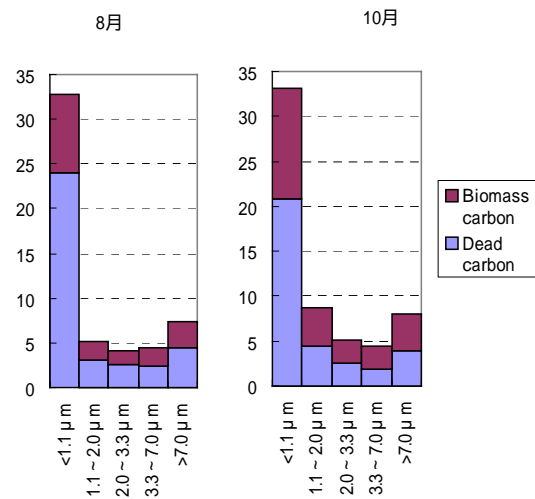


Fig. 3 4月、10月粉塵中の粒径別化石燃料起源炭素（灰）とバイオマス起源炭素（黒）

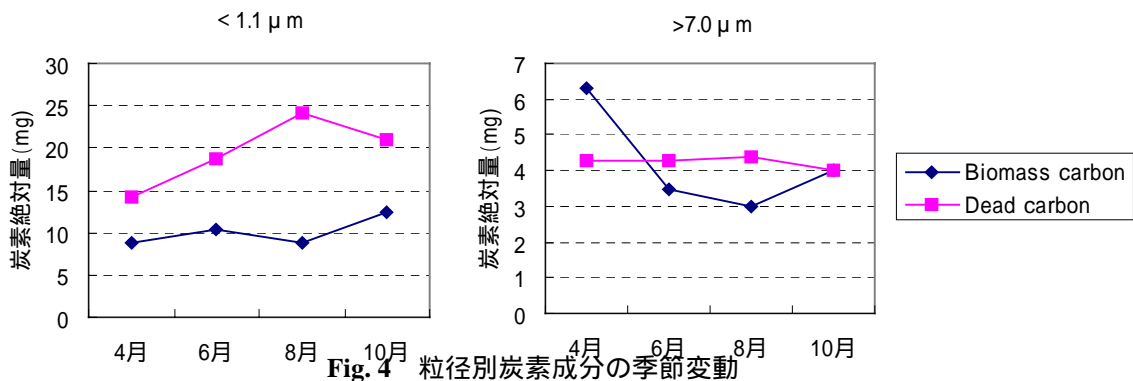


Fig. 4 粒径別炭素成分の季節変動

く受けているようであった。一般にこのような微小粉塵は、燃焼過程に由来する粒子や二次生成粒子が支配的であると考えられている。夏季の発電量増加に伴う化石燃料消費の増加、気温の上昇による化石燃料からの気化（二次生成粒子）などの影響が考えられる。逆に 7.0 μm 以上の粉塵中総炭素量の変動は、バイオマス炭素の変動による影響を大きく受けていると考えられる。4 月にバイオマス炭素が多い理由として、花粉の影響などが考えられる。

7. ^{14}C 測定結果の適応例

大気粉塵の発生源推定に用いられている Chemical Mass Balance (CMB) 法では、必ずしもすべての発生源が同定できるわけではなく、計算の結果“同定不可能”に分類される発生源が生じてしまうことも多い。鎌滝ら²⁾は、1995 年の東京都の大気粉塵中金属・イオン濃度から CMB 法で発生源を計算した。その結果、“同定不可能”な発生源が粉塵の重量ベースで 33% も寄与していることを見出した。そこで鎌滝らの発生源寄与率データに今回測定した ^{14}C

Table 2 発生源寄与率のデータ

発生源	寄与率(%)	炭素含有量(%)	pMC
土壌系	15.2	0	-
海塩	2.5	0	-
固定発生源	2.6	8.4	85
自動車	32.9	70.5	0
二次生成	13.4	0	-
不明	33.4	?	?

- * 寄与率、炭素量・・・文献 3 より。
- * pMC・・・自動車は 0pMC とした。固定発生源は実測したごみ焼却場のデータ (Table 1) を用いた。
- * 二次生成粒子は、アンモニウムイオン、硫酸イオンから求めた寄与である。

データ (Table 2) を当てはめることにより、“同定不可能”とされている発生源を ^{14}C の観点から位置付けた。レセプターである大気粉塵の pMC は、今回測定した Ref.APM の値 (19.6pMC) を用いた。

その結果、“同定不可能”な発生源の粉塵中の炭素含有量は 29% で 64 pMC になった。“同定不可能”な発生源を単一のものとして仮定すると、バイオマス炭素と化石燃料炭素が混合しているという結果から、発生源として、産業廃棄物処理場・野焼き・ごみ焼却場などが考えられる。複数の発生源であったとしても、バイオマスな発生源の存在は明らかであると考えられる。以上のことから、従来の CMB 法と ^{14}C データを組み合わせることにより、発生源に関するより詳細な情報が得られることがわかった。

8. まとめ

大気粉塵の ^{14}C 測定方法を確立した。

代表的な大気粉塵発生源と考えられるいくつかの環境試料の ^{14}C 測定を行った。

大気粉塵の ^{14}C を測定し、その粒径別組成の季節変動を観察した。

^{14}C 測定によって、従来の CMB 法に基づく発生源推定を補完できることがわかった。

今後、 ^{14}C 測定結果をパラメータとした CMB 法による発生源解析、または ^{14}C 測定と CMB 法を組み合わせることによる発生源解析などにより、粉塵の発生源を詳細に把握することができれば、効果的な大気粉塵対策が可能となる。また、酸処理による pMC 値への影響や、グラファイトの生成条件など、今後さらに検討する必要がある。

9. 参考文献

- 1) L. A. Currie, *Radiocarbon*, 42 (2000), 115-126.
- 2) S. Ohta et al., *Atmospheric Environment*, 24A (1990), 815-822.
- 3) Y. Kamataki, et al., Annual Report of the Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental Protection, (1995) 18-26.