

大気粉塵中の元素状炭素の ^{14}C を用いた発生源解析

環境システムコース 環境プロセス工学
26647 柴田 健

1. 緒言

自動車や各種施設から大気中に排出される粒子状物質 (particulate matter、PM) が、気候変動や健康への影響 (Dockery et al., 1993) をもたらしていると懸念されている。わが国における PM10 (粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子) 濃度の環境基準達成率は依然として低く、人間や環境への負荷を低減するためには排出量を削減する必要があるが、そのためにはまず PM の発生源を特定する必要がある。PM の発生源を解析する際に主に用いられているレセプターモデルでは、想定している各発生源に特徴的な成分 (トレーサー) の濃度と、レセプターである PM のトレーサー濃度から、各発生源の寄与率算定が行なわれてきた。半減期 5730 年である放射性炭素同位体 (^{14}C) は化石燃料にはまったく含まれないことから、化石燃料起源とバイオマス起源の炭素成分の混合割合を導く有力なトレーサーとして注目されている (Currie 2000)。わが国で初めて PM 中の ^{14}C を測定した遠藤の研究 (2003) によると、東京都大気中 PM の pMC (percent modern carbon; バイオマス起源炭素の寄与割合、Stuiver et al., 1977) は 33.7% であった。バイオマス起源炭素の発生源としては、ごみ焼却場や自然植物から発生した揮発性有機化合物 (VOCs) などが凝集したものが考えられている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、 ^{14}C を用いて大気中 PM に含まれる炭素成分の発生源を明らかにすることである。まず、pMC の粒径特性および季節変動から発生源の変動要因を解析する。次に、炭素成分の中でも人為起源の指標となる元素状炭素 (EC) 中の pMC を測定することにより、今までのレセプターモデルでは発生源が十分に明らかにできなかったごみ焼却場の寄与割合を見積もることができるようになる。これらの情報が環境基準を満たしてこなかった PM のリスクマネジメントに利用できるようになることが期待される。

表 1 EC、OC と ^{14}C

	移動発生源 (化石燃料)	固定発生源 (化石燃料)	ごみ焼却	花粉など
EC (元素状炭素)	●	●	^{14}C	
OC (有機炭素)	●	●	^{14}C	^{14}C

● Fossil carbon
 ^{14}C Biomass carbon

EC・主に人為起源の燃焼過程で発生

3. pMC 季節変動と変動要因の検討

PM に含まれる全炭素 (TC) 中 pMC の季節変動を調査した。サンプルは、2002 年 4 月 ~ 2003 年 2 月まで 2 ヶ月ごとに 7 日間、国立保健医療科学院 (白金台) でハイボリュームアンダーセンサンプラー (Model AH-600, Sibata 製) を用いて粒径別 (<1.3 、 $1.3-2.2$ 、 $2.2-3.8$ 、 $3.8-7.9$ 、 $>7.9\mu\text{m}$) にサンプリングした (総流量 5705 m^3)。フィルターは炭素成分のコンタミネーションを防ぐため、前焼きした。捕集したフィルターを大型の燃焼管に入れ、酸化銅 5.0g、還元銅 2.5g および銀 0.1g とともに 850 で 2 時間燃焼させた後、真空ラインで CO_2 ガスの精製を行った (遠藤 2003)。精製された CO_2 ガスは 650、8 時間、水素と鉄 (触媒) とともに還元させてグラファイトを得た後、ターゲットホルダーに挿入して、国立環境研究所加速器質量分析装置 (NIES-TERRA) で ^{14}C 濃度を測定して、pMC を求め

た。

結果は図1に見られるように、全体として粒径の大きい粒子ほど pMC が高くなる傾向が見られた。各粒径の pMC と炭素濃度に基づいて算出したバルク PM の pMC は 40.2% であり、1997~2000 年の東京都標準大気粒子 Ref.APM (pMC = 33.7%) (遠藤 2003) と比べて高かった。これは、バルク PM の pMC が年変動する可能性を示している。また、微小粒子 (<1.3 μm) の pMC が 30% 程度であることから、今まで想定されてきた自動車などの化石燃料起源以外の発生源があることを示唆している。考えられるバイオマス起源の発生源には、ごみ焼却に由来する粒子や植物から発生した VOC 類の凝縮がある。

pMC の季節変動に目を向けると、粒径ごとに pMC = 40% 程度であるが、2ヶ所の例外 2002 年の 4 月と 10 月の粗大粒径側 (>7.9 μm) の pMC 上昇、2002 年 8 月の微小粒子側 (<1.3 μm) の pMC 低下、が見られた。

の原因を探るため、走査型電子顕微鏡を用いて粗大粒径粒子をフィルターで観察したところ、スギ花粉 (学名 *Cryptomeria*)、ブナ花粉 (学名 *Quercus*) が見られた (図 2)。粗大粒子の 4 月、10 月の pMC 上昇は花粉によるものである可能性が高い。

8 月の微小粒子における pMC が低下する原因についてははっきりしない。電気需要や交通量の明確な変化は見られなかった。東京における 8 月の高温がアスファルト表面からの人為起源 VOCs の揮発を促した結果として微小な二次粒子を生じさせた可能性がある。

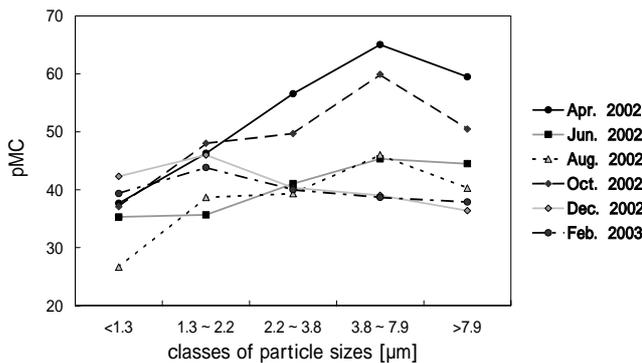


図1 14Cの季節変動

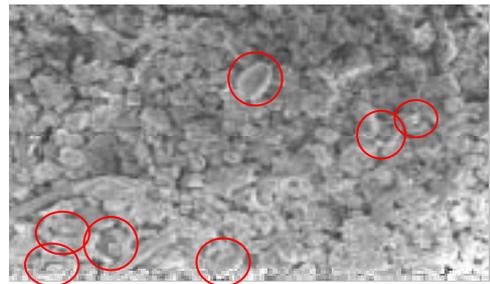


図2 4月にサンプリングした粒子 (>7.9 μm)

4. 有機溶媒・熱を用いた有機炭素除去実験

前述の結果より、今まで化石燃料が起源といわれてきた微小粒子にもバイオマス起源の炭素成分が 30% 程度含まれることがわかった。しかし、バイオマス起源粒子の発生源として、ごみ焼却場など人為燃焼起源なのか、天然植物起源なのかを全炭素 (TC) 中の pMC (図 1) からは判別できない。PM について適切にリスクマネジメントを行うには、発生源を明確にすることが欠かせない。そこで、人為起源固有の成分として、PM 中の元素状炭素 (EC) に含まれる ^{14}C に着目した。なぜなら PM 中の EC は燃焼 (人為) 指標物質であり、ごみのバイオマス焼却によって発生した PM 中

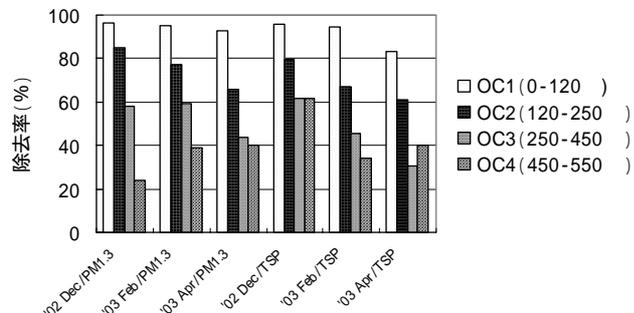


図3 ASEによるOC残留量

ECはある割合で¹⁴Cを含むが、自動車など化石燃料を起源とするPM中ECは¹⁴Cを含まないため、人為起源PMに限ってその発生源を見積もることができると考えられるからである。

PM中の炭素成分はECと有機炭素(OC)から構成されているため、PMからECを取り出すためにOCを除去することが必要である。この方法として、有機溶媒によるOCの溶出分離法、加熱によるOCの揮発分離法を試みた。まずの高温高圧下(100、2000psi)で溶媒抽出を行うAccelerated Solvent Extractor法(ASE-200 日本ダイオネクス製)(EPA 1996)を行った。溶媒による分離は粒子の化学的性質を変化させにくい特長をもつ。OCの分離およびECの残留状況の確認には、炭素成分分析装置(DRI Institute製)を用いた。溶媒抽出前後で炭素成分を測定し、OC成分の除去具合(1-(溶媒抽出後OC量/溶媒抽出前OC量))を示したものが図3である。結果から、溶媒抽出によって、大気中PMからVOCを含むOC1分画は90%以上除去することができたが、より高温で揮発するOC分画(OC2~4)を有機溶媒(ジクロロメタンなど)では除去できないことがわかった。様々な溶媒、温度、時間を変えて実験した場合も同様に全てのOCを除去できなかった。溶媒抽出法は従来から大気中PM等の環境試料中有機汚染物質(PAHsやダイオキシンなど)を抽出する標準的な方法であるが、花粉のように有機溶媒には溶出しない有機成分も多く含まれているものと考えられる。

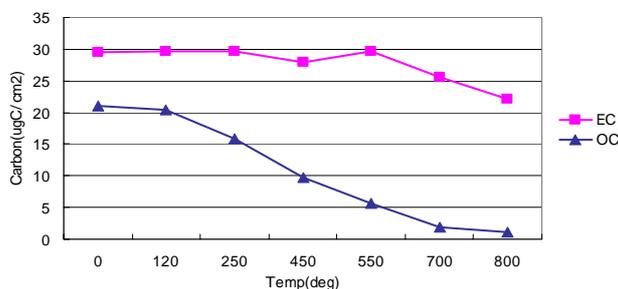


図4 熱によるOCの除去

次に加熱によるOCの揮発分離法を検討した。溶媒処理した試料をポンチでくりぬき、Heガス下で0、120、250、450、550、700、800で各々加熱処理を行った。加熱処理を行ったサンプルを再度、炭素分析装置を用いてOC、EC量を定量した。結果は図4に示したように、800で全てのOCを除去できたが、一部のECが失われることがわかった。

以上の実験より、ECを取り出すためには、700~800でOCを加熱除去する方法が適当であるとの結論に至った。pMC測定に必要な炭素量(1mg)を取り出すために、図5の装置を組み立ててECを取り出した。試料から揮発するガスを真空ポンプで引きながら、800に到達してから4時間加熱した。しかし加熱したPM試料からは依然としてOCが検出された。そのため、処理前後で測定したEC、OC量を連立方程式として解を求めることにより、pMCを補正することにした。

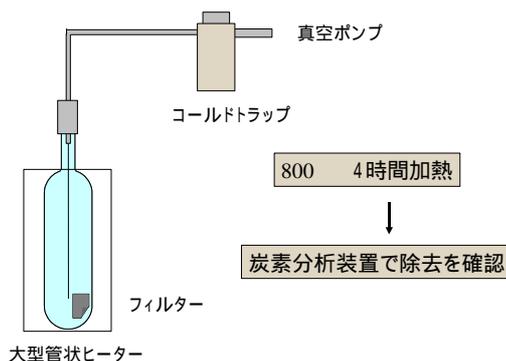


図5 大型燃焼管を用いたEC分離装置

5. 分離試料のpMC

溶媒、熱でOCを除去した試料中のpMCを測定した。測定方法は3.で述べたものと同じである。図6は1.3μm以下の試料における処理法の違いによるpMCの変化である。ASE法、熱分離法とOCの除去具合が向上するにつれて(図3、図4)pMCの低下が見られた。これらの方法で除去されたOC成分は比較的バイオマス起源の炭素に富み、化石燃料由来の割合が少ないことを示している。

図7は4.の方法で熱分離したEC中pMCの季節変動と、熱分離後の炭素分析で検出されたOCを最大限に見積もって補正した場合のpMCである。2月は補正後の値が負になったため除外した。補正前のpMCは21.20%から26.16%であり、補正後は、0.94%から14.34%であった。実際のEC中pMCはこの両者の間に存在していると考えられる。この結果は、都市部においては自動車、工場といった化石燃料を燃やす発生源が大きく寄与しているという従来の結果と矛盾はしないが、バイオマス燃焼によってECを排出する発生源が10%程度大気中PMに寄与していることを示している。都市部においてバイオマス燃焼によるECを排出する発生源はごみ焼却場が大きいと考えられる。既往の研究では、ごみ焼却場の大気中PMへの寄与率は4.7% (PM2.1, Yoshizumi 1990) であり、組成から推測されるECの大気中PMへの寄与率は1%程度に過ぎなかったことを考慮すると、今回の結果はごみ焼却場の寄与がこれまで考えられているより大きい可能性を示している。

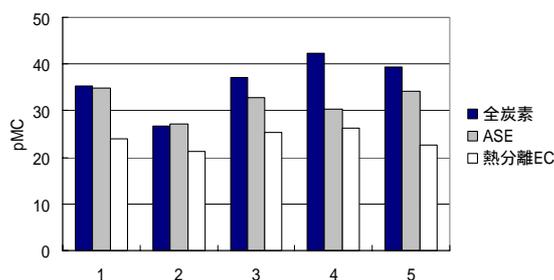


図6 ASE法と熱分離法の違いによるpMC変化

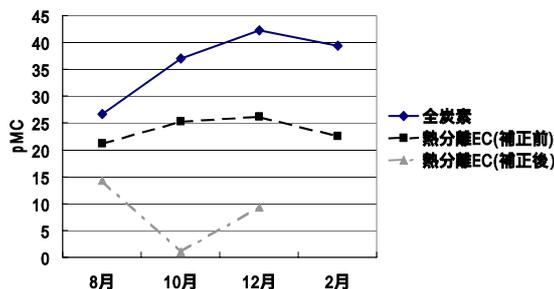


図7 微小粒子(<1.3 μm)に含まれるEC中のpMC季節変動

今回EC分離を試みた試料にはOCが残留してしまったために、これらEC中のpMC測定値には不確定な部分がある。ASE法は特にOC残留量が多く(図3)、ECの分離方法としては不相当だと判断した。今後は加熱分離法の燃焼条件を種々検討し、OCの完全除去を達成することで、より正確なpMCを求める必要がある。

6. まとめ

大気中の粒子状物質を放射性炭素同位体 (^{14}C) を用いて解析を行った。粒径の大きい粒子ほどバイオマス起源の寄与割合 (pMC) が大きく、また粒径の小さい粒子でも pMC が 30% 程度であった。この微小粒子の発生源を解明するため、人為燃焼起源の指標となる元素状炭素 (EC) に着目して pMC を測定したところ、人為燃焼起源の粒子はほぼ化石燃料を起源とするが、バイオマス燃焼を起源とする粒子が 10% 程度存在し、東京の大気中 PM の発生源としてごみ焼却場の寄与がこれまで考えられているより大きい可能性を指摘した。

参考文献

- Currie LA. 2000, Evolution and multidisciplinary frontiers of ^{14}C aerosol science. *Radiocarbon*, 42: 115-126.
- Dockery DW. et al., 1993, An association between air pollution and mortality in six U.S. cities, *New England Journal of Medicine*, 329: 1753-59.
- Stuiver M. et al., 1977, Reporting of ^{14}C data - discussion, *Radiocarbon* 19: 355-363.
- U.S. Environmental Protection Agency, 1996, Pressurized fluid extraction (PFE), EPA method 3545, <http://www.epa.gov>
- Yoshizumi K. 1990/91, Source apportionment of aerosols in the Tokyo metropolitan area by chemical element balances, *Energy and Buildings*, 15-16, 711-717.
- 遠藤 充雄, 2003, 東京大学大学院新領域創成科学研究科 修士論文