

微小粒子状物質検討会

研究成果報告書

放射性炭素同位体測定に基づく
微小粒子状物質の起源に関する研究

独立行政法人 国立環境研究所 化学環境研究領域

内田 昌男

1 目的

本研究では、SPMの中でも特に人体への健康影響の可能性が懸念されるPM_{2.5}について、放射性炭素同位体比 (¹⁴C/¹²C) を測定することで、東京都におけるその発生源の寄与率（バイオマス起源、化石燃料起源）の特徴について調査することを目的とした。東京都が行う従来の金属濃度、イオン濃度に基づくCMB法による排出源解析結果と併せて検討することで、微小粒子状物質発生源解析の精度向上が期待される。

2 大気微小粒子の放射性炭素同位体比測定

大気微小粒子の起源を推定する方法として、炭素同位体比を測定する方法がある。大気中の二酸化炭素 (CO₂) には、宇宙線の影響による核反応により、常に一定量の放射性炭素同位体 (¹⁴C) が存在する一方、宇宙線の影響を受けない地殻中の化石炭素には¹⁴Cは存在していない。また、大気CO₂を吸収することで成長する植物等のバイオマス炭素には、大気CO₂と同様、一定量の¹⁴Cが存在している。したがって、大気微小粒子の放射性炭素同位体比を測定することで、化石燃料（石炭、石油、天然ガス）起源およびバイオマス（現世植物）起源の炭素量の寄与率を算出することが可能である。

したがって、従来の金属・イオン濃度に基づくケミカル・マス・バランス（CMB）法では推定できなかった植物由来の揮発性有機化合物（VOC）（テルペン等）やそれらの二次生成粒子の寄与率についても推定できるものと思われる。特に、捕集した大気微小粒子を元素状炭素（EC）と有機炭素（OC）に分離し、それらを別々に放射性炭素分析することで、これまで得ることの出来なかった粒子の発生源の情報について、より精緻な知見を得ることができるものと予想されている（表1）。

表1. 放射性炭素同位体分析により分画可能な大気微小粒子の主な発生源

	生成過程	元素状炭素 (EC)	有機炭素 (OC)
化石燃料	燃焼	自動車排ガス、重油ボイラ、 ごみ焼却、野焼き、 厨房排気 等	自動車排ガス、重油ボイラ、 ごみ焼却、野焼き、 厨房排気 等
	揮発	なし	ガソリンスタンド、自動車等 からの燃料揮発 工場等からの溶媒揮発
バイオマス	燃焼	ごみ焼却、野焼き、 厨房排気 等	ごみ焼却、野焼き、 厨房排気 等
	揮発	なし	テルペン等植物由来の揮発 性有機化合物 (VOC)

注釈：OCに関しては、それらの二次生成物質も含む

3 結果・考察

3. 1. TC

3. 1. 1. TC 濃度

表 2 に各測定局における TC 濃度を示す。一般局および自排局における TC 濃度の平均は、それぞれ $3.63 \pm 0.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n=6$)、 $4.49 \pm 0.50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n=6$) であり、統計的に有意な差が確認された ($p=0.01$; t 検定)。

表 2. 各測定局における総炭素 (TC) 濃度の年平均値

一般局	TC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	自排局	TC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
港区白金	3.11	京葉道路亀戸	3.91
中央区晴海	3.68	中原口交差点	4.58
足立区綾瀬	3.91	甲州街道大原	4.26
青梅市東青梅	3.15	北本通り王子	4.37
多摩市愛宕	3.60	連雀通り下連雀	4.41
町田市中町	4.35	甲州街道国立	5.40
平均	3.63	平均	4.49
標準偏差	0.47	標準偏差	0.50

3. 1. 2. TC の pMC

表 3 に各測定局で捕集した $\text{PM}_{2.5}$ の pMC の年平均値を示す。一般局および自排局における pMC の平均は、それぞれ $54.5 \pm 6.5 \text{ pMC}$ ($n=6$)、 $45.3 \pm 5.8 \text{ pMC}$ ($n=6$) であり、統計的に有意な差が確認された ($p=0.03$; t 検定)。このことから、自排局における低い pMC は、ガソリンや軽油などを燃料とする自動車からの排出粒子によるものと示唆された。一方、一般局では $\text{PM}_{2.5}$ に含まれる TC のうち、半分以上 (約 55%) がバイオマス起源のものであることが分かった。

表 3. 各測定局における微小粒子状物質の pMC の年平均値

一般局	pMC	自排局	pMC
港区白金	59.0	京葉道路亀戸	46.8
中央区晴海	44.3	中原口交差点	38.5
足立区綾瀬	51.4	甲州街道大原	44.5
青梅市東青梅	63.1	北本通り王子	40.7
多摩市愛宕	52.7	連雀通り下連雀	55.3
町田市中町	56.4	甲州街道国立	45.7
平均	54.5	平均	45.3
標準偏差	6.5	標準偏差	5.8

3. 1. 3. TC の石油燃料起源およびバイオマス起源炭素濃度

前項の TC 濃度および pMC より、各測定局における化石燃料起源炭素およびバイオマス起源炭素の濃度を計算した（表 4）。また、図 1、2 に一般局および自排局における各炭素濃度の空間分布をそれぞれ示す。一般局および自排局における化石燃料起源炭素の濃度は、それぞれ $1.66 \pm 0.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n=6$)、 $2.46 \pm 0.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n=6$) であり、統計的に有意な差が確認された ($p=0.005$; t 検定)。一方、一般局および自排局におけるバイオマス起源炭素の濃度は、それぞれ $1.97 \pm 0.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n=6$)、 $2.03 \pm 0.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n=6$) であり、統計的に有意な差は確認されなかった ($p=0.75$; t 検定)。このことから、自排局における炭素性粒子濃度の増加は、自動車からの排出粒子を含む化石燃料起源炭素によることが確認された。また、放射性炭素同位体測定により、自動車排出粒子の影響をより感度高く評価可能なことが再確認された。

一方、一般局においては、化石燃料起源炭素の濃度 ($1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) より、高濃度のバイオマス起源炭素 ($2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) が存在することが分かった。ディーゼル車規制などの努力により化石燃料起源炭素の寄与割合が低減したとともに、その他の発生源が相対的に重要になってきていることが示唆された。

表 4. 各測定局における化石燃料起源およびバイオマス起源炭素の年平均濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

一般局	化石燃料	バイオマス	自排局	化石燃料	バイオマス
港区白金	1.28	1.84	京葉道路亀戸	2.08	1.83
中央区晴海	2.05	1.63	中原口交差点	2.82	1.76
足立区綾瀬	1.90	2.01	甲州街道大原	2.36	1.90
青梅市東青梅	1.16	1.99	北本通り王子	2.59	1.78
多摩市愛宕	1.70	1.90	連雀通り下連雀	1.97	2.44
町田市市中町	1.90	2.45	甲州街道国立	2.93	2.46
平均	1.66	1.97	平均	2.46	2.03
標準偏差	0.36	0.27	標準偏差	0.39	0.33

3. 2. EC

3. 2. 1. EC 濃度

表 5 に各測定局における EC 濃度を示す。一般局および自排局における EC 濃度の平均は、それぞれ $0.34 \pm 0.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n = 5$)、 $0.38 \pm 0.07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n = 5$) であり、統計的に有意な差は確認されなかった ($p = 0.48$; t 検定)。

表 5. 各測定局における元素状炭素 (EC) 濃度の平均値

一般局	EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	自排局	EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
港区白金	0.30	京葉道路亀戸	0.30
中央区晴海	0.33	中原口交差点	0.43
足立区綾瀬	0.28	甲州街道大原	0.30
青梅市東青梅	0.38	北本通り王子	0.46
多摩市愛宕	0.43	連雀通り下連雀	0.39
平均	0.34	平均	0.38
標準偏差	0.06	標準偏差	0.07

注釈：各測定局で季節ごとに複数回捕集が行われたが、本表ではそのうち炭素同位体解析が完了した一部の試料のみを集計

3. 2. 2. EC の pMC

表 6 に各測定局で捕集した EC の pMC の年平均値を示す。一般局および自排局における pMC の平均は、それぞれ $23.3 \pm 3.6 \text{ pMC}$ ($n = 5$)、 $21.9 \pm 6.1 \text{ pMC}$ ($n = 5$) であり、統計的に有意な差は確認されなかった ($p = 0.67$; t 検定)。

表 6. 各測定局における EC の pMC の平均値

一般局	pMC	自排局	pMC
港区白金	25.7	京葉道路亀戸	26.5
中央区晴海	25.2	中原口交差点	15.6
足立区綾瀬	26.7	甲州街道大原	29.8
青梅市東青梅	19.1	北本通り王子	20.2
多摩市愛宕	19.6	連雀通り下連雀	17.3
平均	23.3	平均	21.9
標準偏差	3.6	標準偏差	6.1

注釈：各測定局で季節ごとに複数回捕集が行われたが、本表ではそのうち炭素同位体解析が完了した一部の試料のみを集計

3. 3. OC

3. 3. 1. OC 濃度

表 7 に各測定局における OC 濃度を示す。一般局および自排局における OC 濃度の平均は、それぞれ $3.29 \pm 0.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n = 5$)、 $4.04 \pm 0.73 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n = 6$) であり、統計的に有意な差は確認されなかったものの ($p = 0.07$; t 検定)、自排局のほうが高濃度であることが分かった。

表 7. 各測定局における有機炭素 (OC) 濃度の平均値

一般局	OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	自排局	OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
中央区晴海	3.21	京葉道路亀戸	3.46
足立区綾瀬	3.44	中原口交差点	3.36
青梅市東青梅	2.87	甲州街道大原	3.85
多摩市愛宕	3.07	北本通り王子	5.13
町田市中町	3.87	連雀通り下連雀	3.67
		甲州街道国立	4.75
平均	3.29	平均	4.04
標準偏差	0.38	標準偏差	0.73

注釈：各測定局で季節ごとに複数回捕集が行われたが、本表ではそのうち炭素同位体解析が完了した一部の試料のみを集計

3. 3. 2. OC の pMC

表 8 に各測定局で捕集した OC の pMC の年平均値を示す。一般局および自排局における pMC の平均は、それぞれ $50.8 \pm 6.6 \text{ pMC}$ ($n = 5$)、 $42.2 \pm 6.7 \text{ pMC}$ ($n = 6$) であり、統計的に有意な差は確認されなかったものの ($p = 0.06$; t 検定)、自排局のほうが低い pMC であることが分かった。

表 8. 各測定局における OC の pMC の平均値

一般局	pMC	自排局	pMC
中央区晴海	41.1	京葉道路亀戸	44.7
足立区綾瀬	48.3	中原口交差点	36.4
青梅市東青梅	59.0	甲州街道大原	39.7
多摩市愛宕	53.0	北本通り王子	36.3
町田市中町	52.5	連雀通り下連雀	54.2
		甲州街道国立	42.3
平均	50.8	平均	42.2
標準偏差	6.6	標準偏差	6.7

注釈：各測定局で季節ごとに複数回捕集が行われたが、本表ではそのうち炭素同位体解析が完了した一部の試料のみを集計

3. 3. 3. OC の石油燃料起源およびバイオマス起源炭素濃度

前項の OC 濃度および pMC より、各測定局における化石燃料起源炭素およびバイオマス起源炭素の濃度を計算した (表 9)。一般局および自排局における化石燃料起源炭素の濃度は、それぞれ $1.62 \pm 0.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n = 5$)、 $2.34 \pm 0.58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n = 6$) であり、統計的に有意な差が確認された ($p = 0.04$; t 検定)。一方、一般局および自排局におけるバイオマス起源炭素の濃度は、それぞれ $1.67 \pm 0.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n = 5$)、 $1.69 \pm 0.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($n = 6$) であり、統計的に有意な差は確認されなかった ($p = 0.87$; t 検定)。このことから、自排局における高濃度の炭素性粒子は、化石燃料起源の OC が原因であることが分かった。化石燃料起源の OC は、ガソリンスタンドや自動車からの燃料揮発が発生源として含まれる。一方、燃焼生成のみを発生源とする EC については、一般局と自排局で濃度差は確認されなかった。したがって、自排局における高濃度の炭素性粒子は、自動車からによるものと予想される。

表 9. 各測定局における OC の化石燃料起源およびバイオマス起源炭素の平均濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

一般局	化石燃料	バイオマス	自排局	化石燃料	バイオマス
中央区晴海	1.89	1.32	京葉道路亀戸	1.91	1.55
足立区綾瀬	1.78	1.66	中原口交差点	2.14	1.22
青梅市東青梅	1.18	1.69	甲州街道大原	2.32	1.53
多摩市愛宕	1.44	1.62	北本通り王子	3.27	1.86
町田市中町	1.84	2.03	連雀通り下連雀	1.68	1.99
			甲州街道国立	2.74	2.01
平均	1.62	1.67	平均	2.34	1.69
標準偏差	0.31	0.25	標準偏差	0.58	0.31

注釈：各測定局で季節ごとに複数回捕集が行われたが、本表ではそのうち炭素同位体解析が完了した一部の試料のみを集計

3. 4. 発生源

表 10 に各発生源の PM_{2.5} に占める TC の割合を示す。都市ごみ焼却炉、下水汚泥焼却炉では、排出粒子中の TC 濃度は比較的小さく、粒子の 90%以上が非炭素性であることが分かった。一方、地下街排気、厨房排気、重油ボイラでは、粒子の 70%以上が炭素性であることが分かった。

表 11 に、各発生源からの排出粒子中の TC の pMC を示す。地下街排気、厨房排気では、排出粒子中の TC のほとんどがバイオマス起源であることが分かった。一方、都市ごみ焼却炉、下水汚泥焼却炉では、バイオマス起源炭素が 30%~50%の割合で混合していることが分かった。また、重油ボイラから排出されている TC のほとんどは化石燃料起源炭素であることが分かった。

表 10. 各発生源の PM_{2.5} に占める TC の割合

種類	TC/PM _{2.5}
地下街排気	0.73
厨房排気（電気）	0.76
都市ごみ焼却炉	0.01
下水汚泥焼却炉	0.09
重油ボイラ	0.83

表 11. 各発生源からの排出粒子中の TC の pMC

種類	pMC
地下街排気	102.2
厨房排気（電気）	103.1
都市ごみ焼却炉	54.9
下水汚泥焼却炉	29.5
重油ボイラ	0.8

4 まとめ

今回の報告では、以下のことが分かった。

- (1) 一般局においては、微小粒子状物質に含まれる TC のうち、半分以上（約 55%）がバイオマス起源であることが分かった。また、化石燃料起源炭素の濃度が $1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であるのに対し、バイオマス起源炭素は $2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。ディーゼル車規制などの努力により化石燃料起源炭素の寄与率が低減してきたと同時に、その他の発生源が相対的に重要になってきていることが示唆された。
- (2) 自排局における高濃度の炭素性粒子は、化石燃料起源の OC が原因であることが分かった。一方、燃焼生成のみを発生源とする EC については、一般局と自排局で濃度差は確認されなかった。したがって、自排局における高濃度の炭素性粒子は、自動車からによるものと予想される。
- (3) 都市ごみ焼却炉、下水汚泥焼却炉では、排出粒子中における TC 濃度は比較的小さく、粒子の 90%以上が非炭素性であることが分かった。一方、地下街排気、厨房排気、重油ボイラでは、粒子の 70%以上が炭素性であることが分かった。
- (4) 地下街排気、厨房排気では、排出粒子中の TC のほとんどがバイオマス起源であることが分かった。一方、都市ごみ焼却炉、下水汚泥焼却炉では、バイオマス起源炭素が 30%~50%の割合で混合していることが分かった。また、重油ボイラから排出されている TC のほとんどは化石燃料起源炭素であることが分かった。

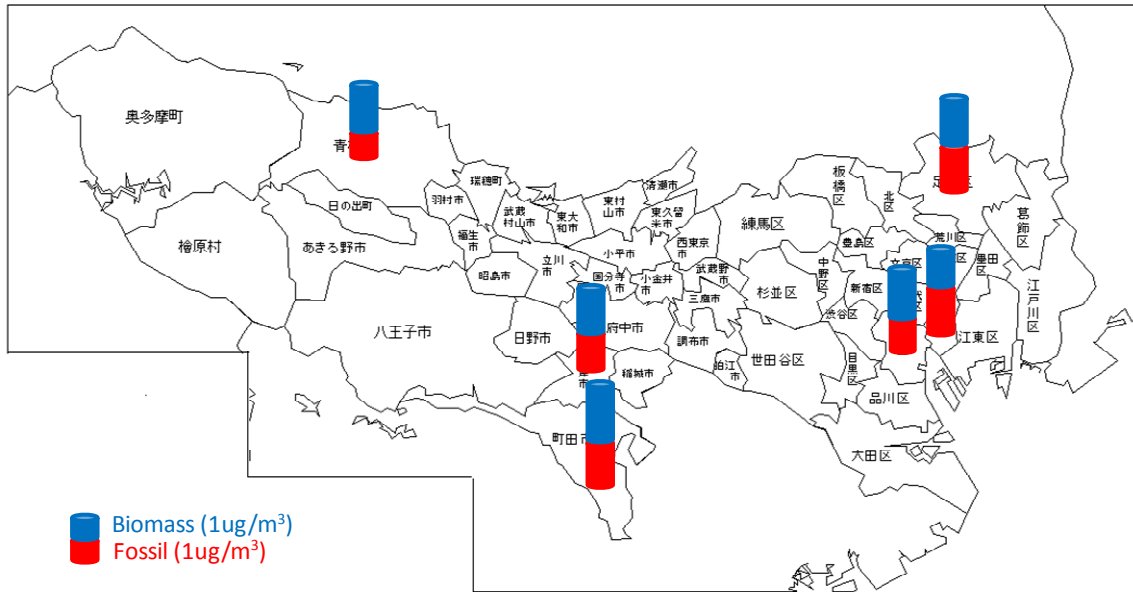


図 1. 一般局における化石燃料起源およびバイオマス起源炭素濃度

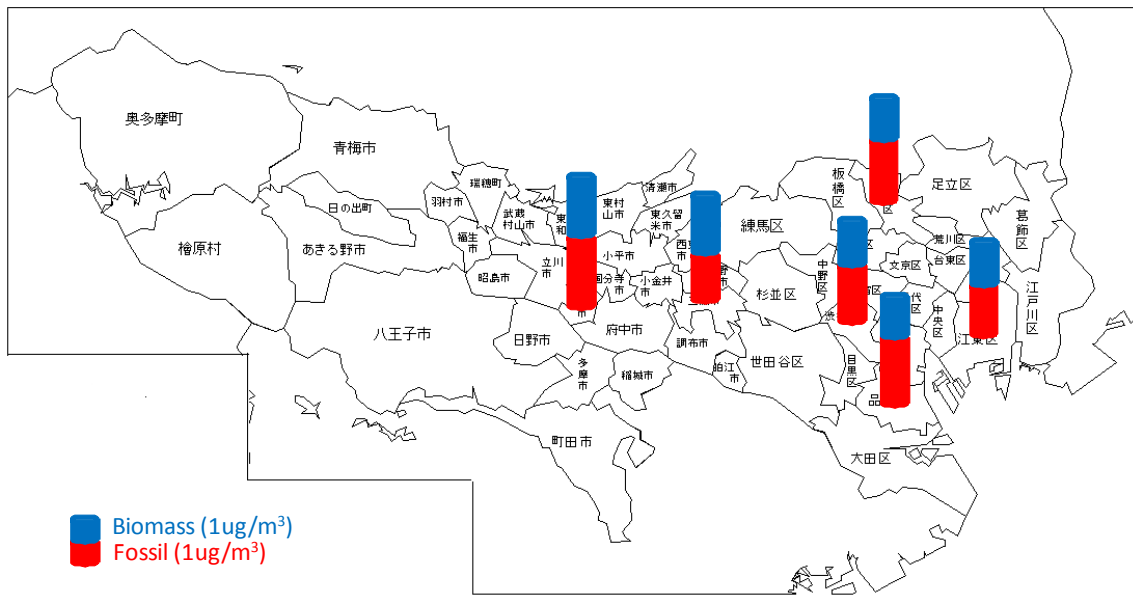


図 2. 自排局における PM2.5 粒子中 TC に含まれる化石燃料起源およびバイオマス起源炭素濃度