

<報文>

千葉県の工業地帯とバックグラウンドにおける放射性炭素 (^{14}C) を用いたPM_{2.5}中炭素成分の化石燃料起源と非化石燃料起源の寄与解析*

市川有二郎** 大橋英明*** 堀本泰秀** 石井克巳** 内藤季和**

Key Words ①PM_{2.5} ②Radiocarbon ③ ^{14}C ④non-fossil-derived carbon ⑤fossil-derived carbon

Abstract

Radiocarbon (^{14}C) in ambient aerosol was measured to estimate the contributions of fossil and non-fossil sources to the carbonaceous components (OC and EC) of fine particulate matter (PM_{2.5}). Samples were collected seasonally (winter, spring, summer, fall) in 2015 in Ichihara (industrial site) and Katsuura (remote site) of Chiba Prefecture, Japan. In terms of OC, fossil sources tended to contribute less than non-fossil sources at both sites, with the exception of the summer campaign of Ichihara. The contribution of non-fossil OC to total OC ranged between ca. 60-70% for Ichihara and ca. 70-90% for Katsuura, respectively, indicating the importance of non-fossil sources to PM_{2.5}. The high ratio of non-fossil derived OC to total OC was obtained in the fall (Ichihara=73.5%, Katsuura=91.0%), which could be attributed to the impact of biomass burning that is often practiced on farmlands in fall and winter after the harvest period. In terms of EC, with the exception of the summer campaign of Ichihara, the contributions of fossil and non-fossil sources were approximately the same (ca. 50%) for both sites. Unlike the other results, fossil sources contributed more to both OC and EC during the summer campaign of Ichihara. This could be attributed to the influence of secondary organic carbon derived from anthropogenic pollution, such as from industry and automobile exhaust.

1. はじめに

微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の構成物質の一つである炭素成分は、基本的に元素状炭素 (EC) と有機炭素 (OC) の2種類に分類され、それぞれの発生源情報を把握することは、今後のPM_{2.5}低減化対策を進めていく上で意義がある。ECとOCの発生源寄与を化石燃料起源炭素 (fossil-derived carbon) と非化石燃料起源炭素 (non-fossil-derived carbon) の2つに区別する手法として放射性炭素 (^{14}C) を用いた解析アプローチが注目されている。Fig. 1に示したように、大気圏上層で宇宙線によって生じる熱中性子と ^{14}N との生成核種である ^{14}C は、 $^{14}\text{CO}_2$ として大気圏を拡散し、光合成を通して植物体内に固定され、食物連鎖により動物に取り込まれる。現生生物から放出される花粉、孢子、生物起源揮発性有機化合物、植物残渣のバイオマス燃焼などに由来する ^{14}C 濃度は、現在の大气中 CO_2 の ^{14}C 濃度と等値に扱える。一方、化石燃料については原料である動植物が生体活動を停止すると

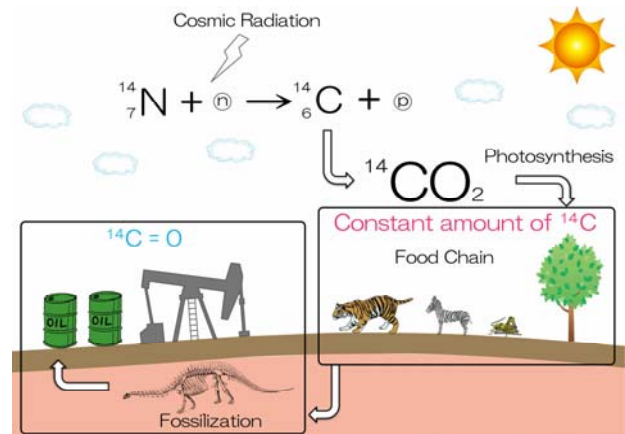


Fig.1 Schematic of radiocarbon (^{14}C) generation, uptake by the biosphere (via photosynthesis and the food chain) and decay in the environment. (n:neutron, p:proton)

*Analyzing contributions of fossil and non-fossil sources to carbonaceous components in PM_{2.5} using radiocarbon (^{14}C) measurements in industrial and remote sites of Chiba Prefecture

**Yujiro ICHIKAWA, Yasuhide HORIMOTO, Katsumi ISHII, Suekazu NAITO (千葉県環境研究センター) Chiba Prefectural Environmental Research Center

***Hideaki Oohashi (千葉県環境生活部大気保全課) Chiba Prefectural Environmental and Community Affairs Department Air Quality Division

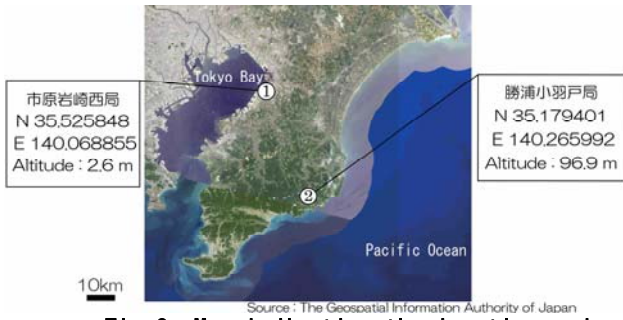


Fig. 2 Map indicating the location and altitudes of sampling sites.

共に外界から新たな ^{14}C の供給が無くなり、体内に残存する ^{14}C は半減期（5730年）に従って減衰し、化石燃料の形成時には長大な時間が経過しているため、化石燃料中の ^{14}C 濃度はほとんど存在しないと見なせる。このように化石燃料と非化石燃料が含有する ^{14}C 濃度の違いから、PM_{2.5}中のECやOCに含まれる ^{14}C 濃度を定量分析することで、化石燃料起源炭素と非化石燃料起源炭素それぞれの寄与割合を推定することができる。

本研究では、2015年の4季節に千葉県内の2ヶ所（市原市岩崎西：工業地帯，勝浦市小羽戸：バックグラウンド）にて ^{14}C 分析用試料の分析を行い、PM_{2.5}中のECとOCの発生源について解析を行った。本内容はPM_{2.5}中炭素成分の削減の対策検討に資することを目的とする。

2. 実験方法

2.1 サンプリング

Fig. 2に示した東京湾沿岸の京葉工業地帯と国道16号の近隣に位置する市原岩崎西大気環境測定局 (Fig. 2で①地点，以下「市原」とする) と，山林や田畑で囲まれた

Table 1 Sampling period of individual seasonal campaign.

Sampling Site	Winter	Spring	Summer	Fall
Ichihara	2015/1/21-22	2015/5/13-14	2015/7/23-24	2015/10/26-27
Katsura				

勝浦小羽戸大気環境測定局 (Fig. 2で②地点，以下「勝浦」とする) をサンプリング地点とした。勝浦については、測定局近傍の千葉県道82号を走行する自動車を除く化石燃料由来の人為発生源の影響は少ない。

^{14}C 分析で分析精度を担保するためには、500 μg 以上のサンプル量が必要となるためPM_{2.5}分級器¹⁾ (東京ダイレック株式会社, HVI_{2.5}) をハイボリューム・エアサンプラー (紀本電子工業株式会社, 120B) に装着させ、石英繊維フィルター (日本ポール株式会社, 2500QAT-UP, 8×10inch) で捕集した。石英繊維フィルターは、有機ガスを吸収しブランク値が増加することが知られているため、ブランク値を下げる目的で使用前に350°C, 1時間で加熱処理した²⁾。サンプリング時間は午前10時から24時間を1サイクルとし、設定流量は740L/min (1065.6m³/d) とした。サンプル捕集後の石英繊維フィルターは、アルミホイルに包んで遮光した後、チャック付き袋に入れ-30°Cで冷凍保存した。

サンプリング日は、Table 1の通り2015年の4季節（冬，春，夏，秋の順）とした。各季節に、両サンプリング地点で複数のサンプルを捕集し、サンプリング日の中で全炭素量 (TC) の値が最も高かった試料を一つ選定し、 ^{14}C 分析用サンプルとした。各季節のサンプリング日は1日間であることから、本結果から季節代表性について検証す

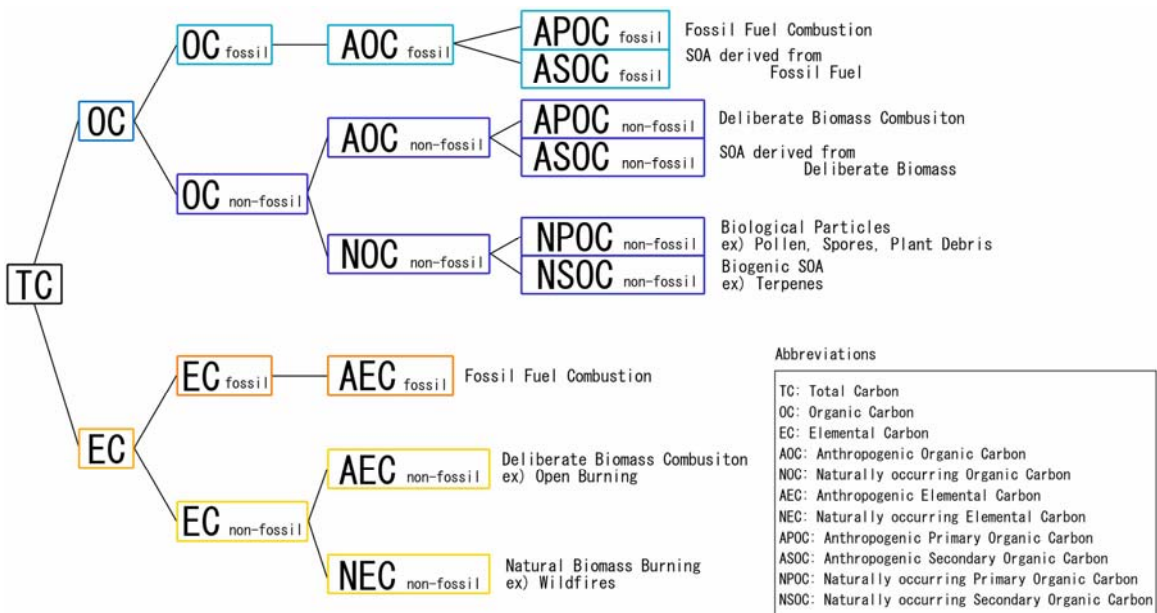


Fig. 3 Classification map of the carbonaceous components.

ることは困難であるが、市原と勝浦での地点間差の検証や先行研究との比較検証の結果から、有益な情報が得られると考えられる。本報では説明の便宜上、1/21~1/22を冬季調査、5/13~5/14を春季調査、7/23~7/24を夏季調査、10/26~10/27を秋季調査と定義する。

2.2 炭素分析

試料中の炭素成分 (OCとEC) の分析については、カーボンアナライザー (Sunset Laboratory Inc., Lab OC-EC Aerosol Analyzer) を使用した。分析条件は環境省の成分分析マニュアル³⁾に準拠し、IMPROVEプロトコルによる昇温条件と分析雰囲気下で行い、OCを4つのフラクション (揮発性が高い順に展開: OC1, OC2, OC3, OC4) とECを3つのフラクション (揮発性が高い順に展開: EC1, EC2, EC3) にそれぞれを分離した。また、OCの炭化補正には反射光を用いた熱分離光学補正法によって得られる炭化補正量 (PyC) を考慮し、OCはOC1+OC2+OC3+OC4+PyC, ECはEC1+EC2+EC3-PyCとして算出した。なお、全炭素量TCはOC+ECである。

2.3 TCサンプルとECサンプルの試料調整

Heal⁴⁾の解説を参考に作成した炭素成分の分類図をFig. 3に示した。OCとECで類似している発生源もあるが異なるものも多いことから、それぞれの ^{14}C 濃度を定量・解析することが望ましい。

しかし、サンプル中のOCとECの分離法は研究段階にあり^{5), 6)}、一般的な手法の確立には至っていない。本報におけるOCとECの分画は不完全ではあるが、当研究室が所有する設備の範囲内でOCとECの分離を試み、それぞれの ^{14}C 濃度を求める手法を考案した。

Fig. 4のフローに示したように、石英繊維フィルターを2等分し、TCサンプルとECサンプルに分離した。TCサンプルについては、そのうちの1.5cm²片を専用工具で切り抜き、2.2節で説明したカーボンアナライザーを用いてOCとECを定量し、残りは ^{14}C 分析用に供した。

Table 2 Results of preliminary examination to select the optimal conditions of the muffle furnace for the preparation of EC samples.

Preset Temp. (°C)	Set Time (h)	OC	EC	Replication
300	2	17% remain	5% loss	1
325	2	19.5% remain	5.5% loss	1
340	2	15.1% remain	1.9% loss	3
350	0.5	18.5% remain	3.7% loss	2
350	1	16.4% remain	no loss	2
350	1.5	11.9% remain	13.3% loss	3
360	1	13.9% remain	no loss	2
370	1	11.2% remain	6.5% loss	2
400	0.5	9.9% remain	17% loss	1
400	1	9.9% remain	24% loss	1

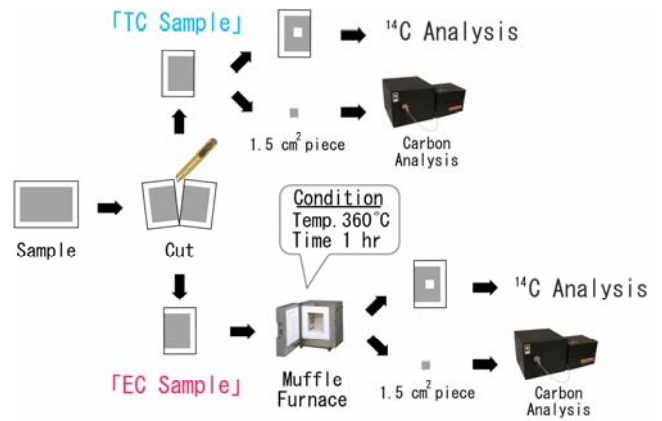


Fig. 4 Flow diagram showing preparation procedures of TC and EC samples for radiocarbon analysis.

一方、ECサンプルは、タイマー機能付き汎用型マッフル炉 (ヤマト科学株式会社, FP42) に導入し360°C, 1時間で加熱処理 (空気雰囲気下) し、OCを除去した。本手法では、OCの完全除去はできず、さらにOC炭化やEC消失の可能性もある。そこで、実サンプルを加熱処理する前の予備実験として、マッフル炉の加熱条件 (温度と時間) をTable 2の通り検証した。検証した範囲内でOC残存率、EC消失率を総合的に判断した結果、太字で示した360°C, 1時間の加熱条件を採用した。加熱処理後のECサンプルのうちの1.5cm²片はカーボンアナライザーでOC (以下「OC_{Treat}」とする) とEC (以下「EC_{Treat}」とする) を定量し、残りは ^{14}C 分析用とした。 ^{14}C 分析のサンプル数は「2地点×4季節×2枚 (ECサンプルとTCサンプル)」で計16である。なお、ブランク試料については炭素量が少量であることから、 ^{14}C 分析に供していない。

2.4 ^{14}C 分析と濃度計算

^{14}C 分析に供するTCサンプルとECサンプルは加速器質量分析計 (National Electrostatics Corp., 1.5SDH, Accelerator Mass Spectrometry, AMS) で測定した。AMSで検出された ^{12}C 電流値、 ^{13}C 電流値と ^{14}C カウント数から $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ と $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ を得る。一般的に ^{14}C 濃度は(1)式の通り、試料中の $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}}$ を1950年の大気中の ^{14}C 初期濃度 $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{AD1950}}$ で除した f_M (fraction of modern carbon) や f_M を100倍したpMC (percent modern carbon) で表される⁷⁾。

$$f_M = \frac{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{Sample}}}{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{AD1950}}} = \frac{\left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{Sample}}}{0.7459 \times \left(\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}}\right)_{\text{HOxII-25}}} \dots (1)$$

ここで、 $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}}$ は本サンプルの ^{14}C 濃度の実測値、 $(^{14}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{HOxII-25}}$ は同位体分別効果の補正 ($\delta^{13}\text{C}$ 値を-25

‰に規格化)を行ったシュウ酸標準試料 (NIST, SRM4990C, HOxII) の ^{14}C 濃度を示す。定数0.7459は、1950年の ^{14}C 濃度 (以下「 ^{14}C 初期濃度」とする) に換算するための補正值である。

1950から1960年代の大気圏内核実験の影響により環境中の ^{14}C 濃度は増加し、1960年代中頃には ^{14}C 初期濃度の約2倍に達したと考えられている。大気圏内核実験の禁止以降、 ^{14}C 濃度は減少しているが、現在も1950年以前の水準には戻っておらず、超過分を補正する必要がある。2010年頃に名古屋市内で採取した植物葉片中の ^{14}C 濃度1.015を補正係数として採用した⁸⁾。補正後の f_M を f_C (fraction of contemporary carbon, $f_M/1.015$) とする。

2.5 化石燃料起源炭素 (OC_f , EC_f) と非化石燃料起源炭素 (OC_{nf} , EC_{nf}) の計算方法

OCとECの f_M 値を f_M (OC), f_M (EC) として以下に示した(2)式と(3)式の2元1次連立方程式の解として算出した。(2)式はTCサンプル、(3)式はECサンプルの関係式である。

$$\begin{aligned} \text{OC} \times f_C(\text{OC}) + \text{EC} \times f_C(\text{EC}) &= (\text{OC} + \text{EC}) \times f_C(\text{TC}) \cdots (2) \\ (\text{OC}_{\text{Treat}} + \text{PC}) \times f_C(\text{OC}) + (\text{EC}_{\text{Treat}} - \text{PC}) \times f_C(\text{EC}) \\ &= (\text{OC}_{\text{Treat}} + \text{EC}_{\text{Treat}}) \times f_C'(\text{TC}) \cdots (3) \end{aligned}$$

ここで、OCとECはTCサンプルのカーボンアナライザーの実測値、 OC_{Treat} と EC_{Treat} はECサンプルのカーボンアナライザーでの実測値、 f_C (TC) はTCサンプルから求められる f_C で、 f_C' (TC) はECサンプルから得られる f_C である。

また、空気雰囲気下で加熱処理しているためOCの一部が熱分解により炭化することが考えられる。OC炭化分はPCとし、Table 2の検証結果から加熱処理によるECの消失がないという仮定のもとECと EC_{Treat} から見積もった。化石燃料起源炭素 (OC_f , EC_f) と非化石燃料起源炭素 (OC_{nf} , EC_{nf}) は以下の式から算出した。

$$\text{OC}_f = \text{OC} \times [1 - f_C(\text{OC})] \cdots (4)$$

$$\text{OC}_{nf} = \text{OC} \times f_C(\text{OC}) \cdots (5)$$

$$\text{EC}_f = \text{EC} \times [1 - f_C(\text{EC})] \cdots (6)$$

$$\text{EC}_{nf} = \text{EC} \times f_C(\text{EC}) \cdots (7)$$

3. 結果と考察

3.1 化石燃料起源炭素と非化石燃料起源炭素のPM_{2.5}中炭素成分に対する寄与について

TCサンプルとECサンプルの炭素成分測定結果、OC炭化分(PC)、AMS分析結果から計算した f_M 値と f_C 値をTable 3にまとめ、化石燃料起源炭素 (OC_f , EC_f) と非化石燃料起源炭素 (OC_{nf} , EC_{nf}) を(4)～(7)式から算出した。各調査地点の化石燃料起源炭素と非化石燃料起源炭素の

調査期間別ならびに全体平均 (年間平均) をFig. 5に示した。

市原の OC_f と OC_{nf} のOCに占める割合の範囲 (平均) は26.6～51.1% (36.2%), 48.9～73.4% (63.8%) で、勝浦では9.0～27.8% (20.7%), 72.2～91.0% (79.3%) であった。OCは市原の夏季調査を除くすべての調査期間で OC_{nf} の寄与率が OC_f よりも大きかった。勝浦では化石燃料を用いた発生源が限定的に特定される (基本的に自動車) ことから、 OC_{nf} の影響の方が OC_f よりも大きいことは予測できるが、大規模の製油所や化学工場が立ち並ぶ京葉工業地域に属する市原においても OC_{nf} の寄与が平均値ベースで OC_f よりも約30%大きいことは注目に値する。

Fig. 3の分類図の通り、 OC_{nf} は自然起源として花粉、胞子、植物片などの一次粒子 (NPOC_{nf})、生物起源揮発性有機化合物 (BVOC) が光化学的酸化反応を経て生成する二次粒子 (NSOC_{nf})、人為起源として植物残渣などのバイオマス燃焼により発生する一次粒子 (APOC_{nf})、近年多くの先行研究^{9)~11)}からその重要性が主張されているバイオマス燃焼に由来するVOCの二次生成粒子 (ASOC_{nf}) の4種を OC_{nf} の発生源として分類できる。花粉、胞子、植物片などの NPOC_{nf} はPM_{2.5}よりも粗大粒子であるためPM_{2.5}に対する寄与は小さく、ほぼ無視できると考えられる^{8), 10), 12)}。例えば、Guoら¹³⁾が北京市内で実施した研究報告によると植物片のPM_{2.5}への寄与率は1%以下であった。したがって OC_{nf} は、地域や時期によって各種から受ける影響の度合いは異なるが NSOC_{nf} 、 APOC_{nf} と ASOC_{nf} の3種の発生源によって評価できると考えられる。 NSOC_{nf} を低減することは困難であるため、PM_{2.5}対策としては、 APOC_{nf} や ASOC_{nf} の低減化を図ることが現実的である。

勝浦では、秋季調査に OC_{nf} のOCに対する寄与率が $91.0 \pm 14.7\%$ と顕著に高い値を示したが、これは同時期に周辺田畑で散見される植物残渣のバイオマス燃焼による影響を受けている可能性が高い。同時期におけるSOCの生成割合は夏季に比べ相対的に低いことを勘案すると、 OC_{nf} の大部分が APOC_{nf} に由来することが推察される。また、市原においても、秋季調査の OC_{nf} のOCに対する寄与率が4季節の中で最も高い $73.4 \pm 10.8\%$ であった。同地点で2013年の秋季にバイオマス燃焼の指標物質であるレボグルコサン¹⁴⁾が高濃度に観測された実績があり、 APOC_{nf} の寄与が示唆される¹⁵⁾。当該期間の市原では、南東～南南東 (内陸側) の風向が卓越していたことから、東京湾側の事業場での影響だけでなく、内陸側に広がる田畑からの影響も受けた可能性がある。

OC_f については、Fig. 3のとおり工場、自動車、船舶などで化石燃料の人為燃焼に由来する一次粒子 (APOC_f) と二次粒子 (ASOC_f) の2種に分離される。市原と勝浦では、人為発生源の多い市原の方がOCに対する OC_f の寄与率が

Table 3 Summary of carbon analytical results, estimated pyrolysis OC values (PC), and fraction of modern carbon (f_M) and fraction of contemporary carbon (f_C) values calculated from AMS analytical results of TC and EC samples.

Sampling Site	Season	TC Sample (μg/m ³) [*]				EC Sample (μg/m ³) [*]				f _M (TC) ^{**}	f _M (EC) ^{**}	f _M (OC) ^{**}	f _M (EC) ^{**}	f _C (OC)	f _C (EC)
		OC	EC	TC	PC	OC _{Treat}	EC _{Treat}	PC	TC _{Treat}						
Ichihara	Winter	3.65 ± 0.22	1.59 ± 0.12	5.24 ± 0.34	0.00	0.68 ± 0.07	1.57 ± 0.12	0.00	2.26 ± 0.19	0.57 ± 0.00	0.50 ± 0.00	0.63 ± 0.09	0.44 ± 0.10	0.62 ± 0.09	0.44 ± 0.10
	Spring	9.98 ± 0.54	2.04 ± 0.14	12.01 ± 0.68	0.00	0.56 ± 0.07	2.51 ± 0.16	0.48	3.07 ± 0.23	0.69 ± 0.00	0.58 ± 0.00	0.72 ± 0.07	0.51 ± 0.10	0.71 ± 0.07	0.50 ± 0.09
	Summer	2.52 ± 0.16	1.29 ± 0.10	3.81 ± 0.26	0.00	0.04 ± 0.04	1.18 ± 0.10	0.00	1.23 ± 0.14	0.43 ± 0.00	0.31 ± 0.00	0.50 ± 0.06	0.30 ± 0.05	0.49 ± 0.06	0.30 ± 0.05
	Fall	4.46 ± 0.25	2.05 ± 0.14	6.51 ± 0.41	0.00	0.45 ± 0.06	1.64 ± 0.12	0.00	2.09 ± 0.18	0.65 ± 0.00	0.50 ± 0.00	0.75 ± 0.09	0.43 ± 0.08	0.73 ± 0.09	0.42 ± 0.08
	Range	2.52 ~ 9.98	1.29 ~ 2.05	3.81 ~ 12.01						0.43 ~ 0.69		0.50 ~ 0.75	0.30 ~ 0.51	0.49 ~ 0.73	0.30 ~ 0.50
Mean ± S.D.	5.15 ± 3.31	1.74 ± 0.37	6.89 ± 3.59						0.58 ± 0.11		0.65 ± 0.11	0.42 ± 0.08	0.64 ± 0.11	0.41 ± 0.08	
Katsuura	Winter	2.12 ± 0.14	0.79 ± 0.08	2.90 ± 0.23	0.00	0.42 ± 0.06	1.04 ± 0.09	0.25	1.46 ± 0.15	0.65 ± 0.00	0.58 ± 0.00	0.73 ± 0.15	0.44 ± 0.22	0.72 ± 0.14	0.44 ± 0.22
	Spring	4.50 ± 0.26	0.75 ± 0.08	5.25 ± 0.34	0.00	0.71 ± 0.07	1.01 ± 0.09	0.26	1.72 ± 0.16	0.75 ± 0.00	0.64 ± 0.00	0.80 ± 0.10	0.43 ± 0.24	0.79 ± 0.10	0.42 ± 0.24
	Summer	1.42 ± 0.11	0.30 ± 0.05	1.73 ± 0.15	0.00	0.15 ± 0.05	0.23 ± 0.05	0.00	0.38 ± 0.09	0.72 ± 0.00	0.62 ± 0.00	0.77 ± 0.14	0.53 ± 0.37	0.75 ± 0.14	0.52 ± 0.36
	Fall	4.42 ± 0.26	2.04 ± 0.14	6.46 ± 0.41	0.00	0.42 ± 0.06	1.13 ± 0.09	0.00	1.55 ± 0.15	0.80 ± 0.00	0.64 ± 0.00	0.92 ± 0.13	0.53 ± 0.14	0.91 ± 0.13	0.53 ± 0.13
	Range	1.42 ~ 4.50	0.30 ~ 2.04	1.73 ~ 6.46						0.65 ~ 0.80		0.73 ~ 0.92	0.43 ~ 0.53	0.72 ~ 0.91	0.42 ~ 0.53
Mean ± S.D.	3.11 ± 1.58	0.97 ± 0.75	4.08 ± 2.16						0.73 ± 0.06		0.80 ± 0.08	0.49 ± 0.06	0.79 ± 0.08	0.48 ± 0.05	

* Uncertainty values were calculated from the attendant error of carbon analysis results.
 ** Uncertainty values were calculated based on the propagations of statistical errors of instrumental measurements.

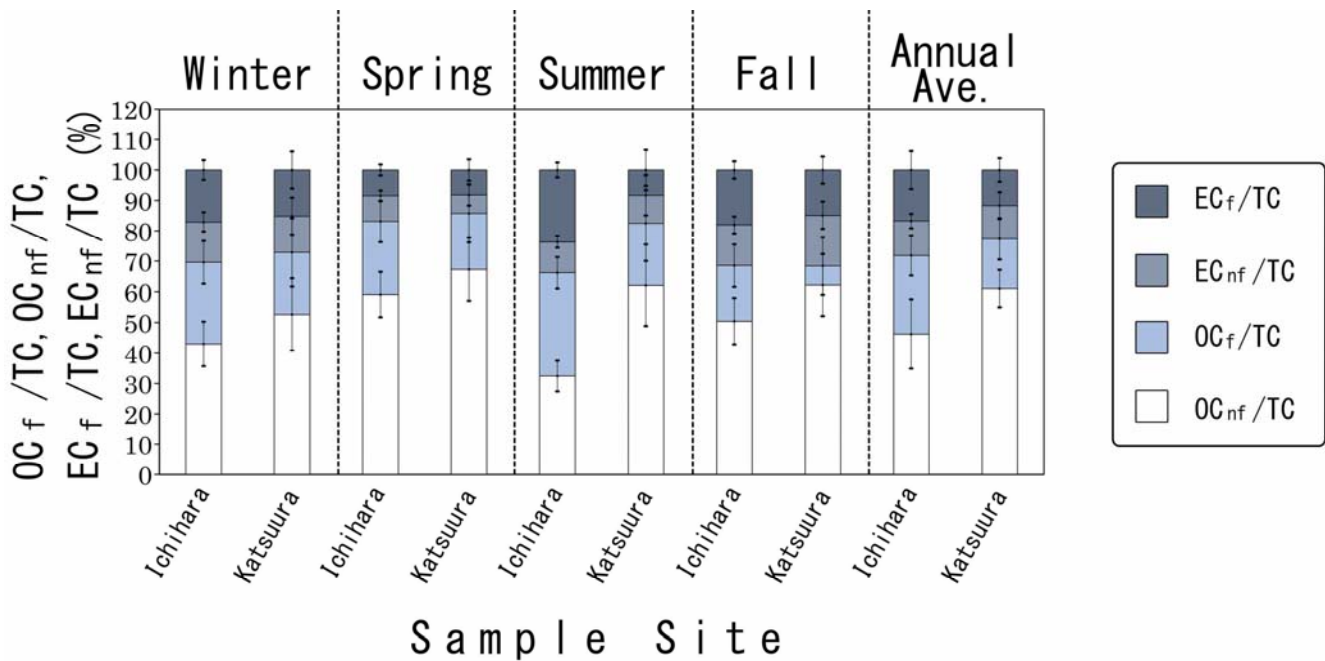


Fig. 5 Fossil and non-fossil source apportionments to PM_{2.5} carbonaceous components in Ichihara and Katsuura.

高かった。また、市原の夏季調査にOC_fの寄与率が他の調査時期と比較して特異的に上昇している点が特徴的である。SOCの生成は夏季に盛んになると考えられており、2013年から2014年に市原で実施した観測においても夏季にSOCの影響を示唆する解析結果が得られている¹⁶⁾。このことから、夏季調査における市原のOC_{nf}の寄与率の上昇は、ASOC_fの影響と考えられる。ASOC_fの対策によるPM_{2.5}の低減化が期待できるが、その大気動態や生成メカニズムなどについては不明点が多く、今後の研究が望まれる。

一方、ECはOCと異なり大気環境中で変質し二次的に生成することはない。Fig. 3の通り発生源として工場や自動車などでの化石燃料の燃焼に由来する一次粒子 (AEC_f) と植物残渣やバイオディーゼルなどのバイオマス燃焼起源の一次粒子 (AEC_{nf})、そして日本国内では稀だが山火事など自然発生的なバイオマス燃焼に由来する一次粒子 (NEC_{nf}) が考えられる。NEC_{nf}は、特殊なケースであることから本報ではその影響を割愛すると、基本的にEC_f=AEC_f、EC_{nf}=AEC_{nf}と一義的になる。

Table 4 Summary of studies conducted in Japan reporting the fraction of modern carbon (f_M) values in particulate matter 2.5 μm or less published since 2000. Results obtained in this study were included in this table to compare with the previous reports.

Studied Site		Studied Period	Season *1	Particle Size	$f_M(\text{TC})$		$f_M(\text{OC})$	$f_M(\text{EC})$	Reference
Prefectures	Municipality				Range	Mean	Mean	Mean	
Tokyo	Minato ward	Apr. 9~16, 2002	Spring	1.1 ~ 2.0 μm < PM _{1.1}	—	ca. 0.45 ^{*2}	—	—	Endo et al. (2004)
Tokyo	Minato ward	Apr., 2002	Spring	1.1 ~ 2.0 μm < PM _{1.1}	—	0.31 ^{*3}	—	—	Yamamoto et al. (2007)
		Jun., 2002	Summer	1.1 ~ 2.0 μm < PM _{1.1}	—	0.31 ^{*3}	—	—	
Tokyo	Chiyoda ward	Aug., 2004~Jan., 2005	Annual	PM _{2.5}	0.31~0.54	0.43	—	—	Takahashi et al. (2007)
Tokyo	Minato ward	Apr., 2002~Feb., 2003	Annual	1.3 ~ 2.2 μm < PM _{1.3}	—	0.43	—	—	Shibata et al. (2004)
Aichi	Nagoya city	Apr., 2003~Mar., 2004	Annual	PM _{2.5}	0.28~0.42 ^{*4}	0.34 ^{*4}	—	—	Ikemori et al. (2015)
Saitama	Kazo city	Jul.~Aug., 2007	Summer	PM _{2.0}	—	0.37	—	—	Fushimi et al. (2011)
Gunma	Maebashi city	Jul.~Aug., 2008	Summer	PM _{2.0}	—	0.37	—	—	
Chiba	Urayasu city	Jul.~Aug., 2008	Summer	PM _{2.5}	—	0.37	—	—	Minoura et al. (2012)
		Nov.~Dec., 2009	Winter		—	0.47	0.54	0.35	
Tokyo	Chiyoda ward (Kudan)	Jul.~Aug., 2008	Summer	PM _{2.5}	—	0.29	—	—	Minoura et al. (2012)
		Nov.~Dec., 2009	Winter		—	0.48	0.55	0.35	
Saitama	Saitama city	Jul.~Aug., 2008	Summer	PM _{2.5}	—	0.35	—	—	Minoura et al. (2012)
		Nov.~Dec., 2009	Winter		—	0.49	0.55	0.38	
Saitama	Kazo city	Jul.~Aug., 2008	Summer	PM _{2.5}	—	0.39	—	—	Minoura et al. (2012)
		Nov.~Dec., 2009	Winter		—	0.59	0.67	0.46	
Ibaraki	Tsukuba city	Jul.~Aug., 2008	Summer	PM _{2.5}	—	0.47	—	—	Minoura et al. (2012)
Tokyo	Hachioji city	Jul.~Aug., 2008	Summer		—	0.41	—	—	
Tokyo	Shibuya-ward (Yoyogi)	Jul.~Aug., 2008	Summer	PM _{2.5}	—	0.41	—	—	Minoura et al. (2012)
		Jan. 21~22, 2015	Winter		—	0.57	0.63	0.44	
Chiba	Ichihara city	May 13~14, 2015	Spring	PM _{2.5}	—	0.69	0.72	0.51	This study
		Jul. 23~24, 2015	Summer		—	0.43	0.50	0.30	
		Oct. 26~27, 2015	Fall		—	0.65	0.75	0.43	
		Annual	—		0.43~0.69	0.59	0.65	0.42	
Chiba	Katsuura city	Jan. 21~22, 2015	Winter	PM _{2.5}	—	0.65	0.73	0.44	This study
		May 13~14, 2015	Spring		—	0.75	0.80	0.43	
		Jul. 23~24, 2015	Summer		—	0.72	0.77	0.53	
		Oct. 26~27, 2015	Fall		—	0.80	0.92	0.53	
		Annual	—	0.65~0.80	0.73	0.81	0.48		

—: Not determined

*1: Based on definition used by the Japanese Meteorological Agency, the four seasons were assigned as follows; March to May for spring, June to August for summer, September to November for fall and December to February for winter.

*2: Estimated value from Figure 2 of Endo et al. (2004).

*3: AMS results of HCl treated samples were cited in the table.

*4: Results caused by the Siberian forest fire were excluded due to the specific case.

市原のEC_fとEC_{nf}のECに占める割合の範囲(平均)は50.0~70.0% (58.6%), 30.0~50.0% (41.4%)で、勝浦では47.3~57.6% (52.2%), 42.5~52.7% (47.8%)であった。市原と勝浦の両地点のEC_fとEC_{nf}のECに対する寄与率が50%前後で近似しており、EC_fがEC_{nf}よりも若干高く、調査時期による変動はOCより少ないという特徴があった。ただし、市原の夏季調査についてはEC_fが他の調査よりも約15%高かったことから人為起源の影響が大きかったと考えられ、上記の通り同地点同時期のOC_fが高かった結果を支持する。また、秋季調査ではEC_{nf}の割合が他の調査よりも相対的に高く、上記のとおり植物残渣のバイオマス燃焼の影響を受けている可能性がある。

市原のTCに対してOC_f+EC_fとOC_{nf}+EC_{nf}が占める割合の範囲(平均)は32.4~57.5% (42.5%)と42.5~67.6% (57.5%)で、勝浦では21.1~35.5% (28.0%)と64.5~78.9% (72.0%)であった。市原と勝浦の両地点で、非化石燃料起源炭素>化石燃料起源炭素であり、NSOC_{nf}、ASOC_{nf}とAPOC_{nf}の合計値がTCの半分以上を占めている結果となった。

3.2 先行研究との比較

国内で2000年以降に¹⁴C分析を実施した先行研究(査読付き研究論文)についてはTSP¹⁷⁾、PM₁₀^{18), 19)}、アンダーセンサンプラーで分級した粒径別の粒子状物質^{12), 20)-23)}、そしてPM_{2.5}^{8), 24)}について知られている。PM_{2.5}より粗大側の

粒子については花粉などNPOC_{nf}の影響を多大に受けている可能性が考えられることから、以下の説明ではTable 4に示したように粒径がPM_{2.5}以下の粒子状物質から得られた報告値と本研究結果を比較する。なお、Table 4に示した引用先では f_M で解析が行われていることから、 f_M での比較を行った。

春季調査における本調査結果は先行研究での結果と比べて f_M (TC) が高い値であった。Ichikawaら¹⁰⁾の観測結果では、市原における春季のOCとECの平均値が $3.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $1.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、本調査期間中で観測された同地点のOCとECは $9.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $2.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と平均的なレベルよりも高濃度であったが、以下に示すように、主に非化石燃料に由来する特異的な影響を受けていたと推察される。Liuら¹⁰⁾が中国の北京市と広州市で実施した ^{14}C 分析から、春季(3月と4月)においても非化石燃料の影響が大きいことが確かめられている。調査地点の高度1000mを起点として、三次元法により5月14日10時(JST)から72時間前までの気塊の動きをアメリカ合衆国海洋大気庁(NOAA)が公開している後方流跡線解析(HYSPLITモデル)で解析したところ、中国北部を経由した気塊が千葉県内に流入している結果となっており、この中国由来の気塊中に非化石燃料起源の炭素成分が多く含まれていた可能性がある。

先行研究では夏季と冬季に実施した観測事例が比較的多く、それぞれの f_M (TC) の範囲(平均)は0.29~0.47(0.37)、0.48~0.59(0.51)である。調査場所は都市部や郊外部に集中しており、本調査結果では市原が地域特性として類似している。市原の夏季調査と冬季調査の f_M (TC) は限られたサンプル数での観測結果であったが、先行研究で報告されている国内の都市部や郊外部における夏季、冬季の観測値の範囲内であった。また、都市部や郊外部では、夏季よりも冬季に f_M (TC) が高い傾向を示す特徴がみられ、その点についても市原の調査結果と整合する。

秋季調査で得られた観測結果については、Ikemoriら⁸⁾が2003年に名古屋市で観測した事例があり、当該期間の f_M (TC) はおおむね0.3~0.4の範囲内であった。本研究では、市原で0.50、勝浦で0.64が観測され名古屋市の観測結果よりも高い傾向であった。当該日は前出のとおりバイオマス燃焼の影響を受けていた可能性がある。全国の常時監視観測結果から、秋季から冬季の期間にPM_{2.5}の高濃度日が確認され、田園地帯で収穫期以降に頻繁に見られるバイオマス燃焼の影響が要因の一つとして疑われており、その実態の解明が待たれる。

一方、周囲が山林や田畑で囲まれたバックグラウンドである勝浦のような地域特性での観測結果は国内の先行研究では確認できなかったが、都市部や郊外部よりも非化石燃料による影響が10~20%高い結果であった。米国のバックグラウンド7地点で夏季と冬季に観測されたPM_{2.5}の f_C (TC) の範囲(平均)が0.82~1.0(0.92)で、都市部や郊外部よりも高いという報告²⁵⁾があり、本研究と同様の傾向であったことから、バックグラウンドでは非化石燃料の影響が大きな割合を占めることが確かめられた。我々が知る限りPM_{2.5}を対象とした国内の研究論文は2例しかなく、しかも本研究のようにOCとECについて f_M 値を算出しているのはMinouraら²⁴⁾が都市部と郊外部で観測した冬季の結果しかない。Minouraら²⁴⁾の観測値と市原での結果は近似しており、OCでは約55~70%が、ECでは約35~45%が非化石燃料由来であった。

^{14}C 分析を用いたPM_{2.5}中炭素成分の発生源寄与を解析した調査場所や調査時期は限定的であるが、本研究と先行研究との比較検証から、化石燃料由来の発生源が比較的多いと考えられる都市部や郊外部においても、非化石燃料の寄与がTCベースで約30~60%(Table 3)となっており、非化石燃料に由来する発生源の重要性が確認された。

4. 結言

本研究では、2015年の4季節に市原市岩崎西(工業地帯)と勝浦市小羽戸(バックグラウンド)にて ^{14}C 分析を行い、PM_{2.5}中の炭素成分(OCとEC)の発生源とその寄与を推定した。観測結果の傾向としてOCは、市原と勝浦の両地点で非化石燃料起源OC(OC_{nf})の影響の方が化石燃料起源OC(OC_f)よりも大きく、市原の夏季調査を除いて、OC_{nf}がOCに対して占める割合が市原では60~70%程度、勝浦で70~90%程度あり、非化石燃料に由来する発生源の重要性が確認された。大規模の製油所や化学工場が立ち並ぶ千葉工業地域に属する市原においてもOC_{nf}の寄与が平均値ベースでOC_fよりも約30%大きいことは注目値する。また、秋季調査に市原ではOC_{nf}の寄与率が73.4%、勝浦では91.0%と顕著に高い値を示し、田園地帯で収穫期以降に頻繁に見られる植物残渣のバイオマス燃焼の影響が要因の一つとして疑われた。ECについては、市原の夏季調査を除いて、市原と勝浦の両観測結果で非化石燃料起源EC(EC_{nf})と化石燃料起源EC(EC_f)のECに対する割合は同程度で50%前後であった。市原の夏季調査は、化石燃料に由来する二次粒子(ASOC_f)の影響を大きく受けている可能性が考えられた。 ^{14}C 分析を用いたPM_{2.5}中炭素成分の発生源寄与を解析した調査場所や調査時期は限定的であるが、本研究と先行研究との比較検証結果からも、非化石燃料に由来する発生源の重要性が確認された。

5. 引用文献

- 1) 兼保直樹：ハイボリューム・エアサンプラー用PM_{2.5}インパクター(HVI_{2.5})の開発。大気環境学会誌, 45,

- 171-174, 1998
- 2) 環境省: 大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル捕集法. 2012
- 3) 環境省: 大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル 炭素成分測定方法 (サーマルオプテカル・リフレクタンス法) (第2版). 2012
- 4) Heal M. R.: The application of carbon-14 analyses to the source apportionment of atmospheric carbonaceous particulate matter: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **406**, 81-98, 2014
- 5) Zhang Y. I., Perron N., Ciobanu V. G., Zotter P., Minguillon M. C., Wacker L., Prevot S. H., Baltensperger U., Szidat S.: On the isolation of OC and EC and the optimal strategy of radiocarbon-based source apportionment of carbonaceous aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **12**, 10841-10856, 2012
- 6) Dusek U., Monaco M., Prokopiou M., Gongriep F., Hittenberger R., Meijer H. A. J., Rockmann T.: Evaluation of a two-step thermal method for separating organic and elemental carbon for radiocarbon analysis. *Atmospheric Measurement Techniques*, **7**, 1943-1955, 2014
- 7) 池盛文数: 大気エアロゾル中の炭素フラクションと ^{14}C 分析. エアロゾル研究, **31**, 23-31, 2016
- 8) Ikemori F., Honjyo K., Yamagami M., Nakamura T.: Influence of contemporary carbon originating from the 2003 Siberian forest fire on organic carbon in PM_{2.5} in Nagoya, Japan. *Science of the Total Environment*, **530-531**, 403-410, 2015
- 9) Zotter P., Ciobanu V. G., Zhang Y. L., El-Haddad I., Macchia M., Daellenbach K. R., Salazar G. A., Huang R.-J., Wacker L., Hueglin C., Piazzalunga A., Fermo P., Schwikowski M., Baltensperger U., Szidat S., Prevot A. S. H.: Radiocarbon analysis of elemental and organic carbon in Switzerland during winter-smog episodes from 2008 to 2012 - Part 1: Source apportionment and spatial variability. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **14**, 13551-13570, 2014
- 10) Liu J., Li J., Liu D., Ding P., Shen C., Mo Y., Wang X., Luo C., Cheng Z., Szidat S., Zhang Y., Chen Y., Zhang G.: Source apportionment and dynamic changes of carbonaceous aerosols during the haze bloom-decay process in China based on radiocarbon and organic molecular tracers. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **16**, 2985-2996, 2016
- 11) Zhang Y. L., Huang R. J., El Haddad I., Ho K. F., Cao J. J., Han Y., Zotter P., Bozzetti C., Daellenbach K. R., Canonaco F., Slowik J. G., Salazar G., Schwikowski M., Schnelle-Kreis J., Abbazade G., Zimmermann R., Baltensperger U., Prevot A. S. H., Szidat S.: Fossil vs. non-fossil sources of fine carbonaceous aerosols in four Chinese cities during the extreme winter haze episode of 2013. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **15**, 1299-1312, 2015
- 12) Shibata K., Endo M., Yamamoto N., Yoshinaga J., Yanagisawa Y., Endo O., Goto S., Yoneda M., Shibata Y., Morita M.: Temporal variation of radiocarbon concentration in airborne particulate matter in Tokyo. *Radiocarbon*, **46**, 485-490, 2004
- 13) Guo S., Hu M., Guo Q., Zhang X., Zheng M., Zheng J., Chang C. C., Schauer J. J., Zhang R.: Primary sources and secondary formation of organic aerosols in Beijing, China. *Environmental Science and Technology*, **46**, 9846-9853, 2012
- 14) Simoneit B. R. T., Schauer J. J., Nolte C. G., Oros D. R., Elias V. O., Fraser M. P., Rogge W. F., Cass G. R.: Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment*, **33**, 173-182, 1999
- 15) 市川有二郎, 井上智博, 大橋英明, 渡邊剛久, 石井克巳, 内藤季和: 2013年11月4日に東日本として初めて注意喚起が実施された千葉県のPM_{2.5}高濃度エピソードの要因推定. 大気環境学会誌, **50**, 152-165, 2015
- 16) Ichikawa Y., Naito S., Ishii K., Oohashi H.: Seasonal variation of PM_{2.5} components observed in an industrial area of Chiba Prefecture, Japan. *Asian Journal of Atmospheric Environment*, **9**, 66-77, 2015
- 17) 池盛文数, 本庄浩司, 浅川大地, 山神真紀子, 中村俊夫: 放射性炭素 ^{14}C を用いた名古屋都市大気における炭素生エアロゾルの季節変動と発生源解析. エアロゾル研究, **31**, 47-58, 2016
- 18) Uchida M., Kumata H., Koike Y., Tsuzuki M., Uchida T., Fujiwara K., Shibata Y.: Radiocarbon-based source apportionment of black carbon (BC) in PM₁₀ aerosols from residential area of suburban Tokyo. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **268**, 1120-1124, 2010
- 19) Handa D., Nakajima H., Arakaki T., Kumata H., Shibata Y., Uchida M.: Radiocarbon analysis of BC

- and OC in PM₁₀ aerosols at Cape Hedo, Okinawa, Japan, during long-range transport events from East Asian countries. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **268**, 1125–1128, 2010
- 20) Endo M., Yamamoto N., Yoshinaga J., Yanagisawa Y., Endo O., Goto S., Yoneda M., Shibata Y., Morita M.: ^{14}C measurement for size-fractionated airborne particulate matters. *Atmospheric Environment*, **38**, 6263–6267, 2004
- 21) Fushimi A., Wagai R., Uchida M., Hasegawa S., Takahashi K., Kondo M., Hirabayashi M., Morino Y., Shibata Y., Ohara T., Kobayashi S., Tanabe K.: Radiocarbon (^{14}C) diurnal variations in fine particles at sites downwind from Tokyo, Japan in summer. *Environmental Science and Technology*, **45**, 6784–6792, 2011
- 22) Yamamoto N., Muramoto A., Yoshinaga J., Shibata K., Endo M., Endo O., Hirabayashi M., Tanabe K., Goto S., Yoneda M., Shibata Y.: Comparison of carbonaceous aerosols in Tokyo before and after implementation of diesel exhaust restrictions. *Environmental Science and Technology*, **41**, 6357–6362, 2007
- 23) Takahashi K., Hirabayashi M., Tanabe K., Shibata Y., Nishikawa M., Sakamoto K.: Radiocarbon content in urban atmospheric aerosols. *Water, Air, & Soil Pollution*, **185**, 305–310, 2007
- 24) Minoura H., Morikawa T., Mizohata A., Sakamoto K.: Carbonaceous aerosol and its characteristics observed in Tokyo and south Kanto region. *Atmospheric Environment*, **61**, 605–613, 2012
- 25) Schichtel B. A., Malm W. C., Bench G., Fallon S., McDade C. E., Chow J. C., Watson J. G.: Fossil and contemporary fine particulate carbon fractions at 12 rural and urban sites in the United States. *Journal of Geophysical Research*, **113**, D023111, 2008

謝辞

HVI_{2.5}は、一般財団法人日本環境衛生センターの御好意により借用した。この場を借りて、厚く御礼申し上げる。