

(LNS Experiment : #2599, #2614)

# 光量子放射化分析法による大気浮遊粒子中の元素状炭素と有機系炭素の分別定量の試み

大浦泰嗣, 菅原慈, 海老原充

首都大学東京大学院理工学研究科 (192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1)

## Determination of Elemental and Organic Carbon in Atmospheric Suspended Particulate Matters using Photon Activation Analysis

Y. Oura, S. Sugawara, and M. Ebihara

*Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University, 1-1 Minami-Ohsawa, Hachioji, Tokyo 192-0397*

Organic and elemental carbon contents in atmospheric suspended particulate matters (PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>) collected at Hachioji, Tokyo were determined by instrumental photon activation analysis. Elemental carbon was isolated by heating at 350° for 30 min under atmospheric air before irradiation. Carbon was enriched in a fine fraction of PM<sub>10</sub> particulates. And more than 50% of carbon constituent in both PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> particulates was found as organic carbon.

### § 1. はじめに

大気環境は我々の生活に密着しており、非常に関心が高い。大気中には様々な粒径の粒子が漂っているが、直径 10 μm 以下の粒子 (PM<sub>10</sub>) には環境基準が定められている。さらに微小な粒径 2.5 μm 以下の粒子 (PM<sub>2.5</sub>) は、日別濃度変動が日別死亡率と相関するという報告がなされたこともあり、近年特に関心が持たれ、様々な研究が行われており、環境基準設定のための議論が続けられている。首都圏においては、2003 年 10 月より PM<sub>2.5</sub> 粒子の主な排出源の一つとされるディーゼル車の通行規制がはじまり、PM<sub>10</sub> 粒子濃度の環境基準達成率が向上した。我々は 2002 年から PM<sub>10</sub> 大気浮遊粒子 (SPM) を、2005 年からは PM<sub>2.5</sub> 粒子もポリカーボネートフィルタで捕集し、その元素組成を中性子放射化分析法 (NAA) にて調べている。また、石英フィルタによる PM<sub>10</sub> 粒子の採取も行い、NAA 法では定量困難な炭素濃度を光量子放射化分析法にて定量してきた [1]。2006 年からは石英フィルタによる PM<sub>2.5</sub> 粒子の採取も開始し、その炭素濃度を定量している。

大気浮遊粒子中に存在する炭素には有機化合物を構成する炭素 (有機系炭素) と、煤やグラファイトに代表される元素状炭素の 2 種類ある。(無機炭酸化合物としても存在するが、その割合は小さいとされるので、ここでは考慮しない。) 放射化分析法は、対象元素の化学形に影響されずその全濃度を定量できるという特徴を持つため、これまで、有機系炭素と元素状炭素を区別せず、全炭素濃度として定量してきた。しかし、

浮遊粒子中には有害な有機化合物が多数発見されており、健康を考える上で、有機系炭素の割合を知ることは重要である。そこで、試料に前処理を施し、光量子放射化分析法により、有機系炭素と元素状炭素の分別定量を試みたので報告する。

## § 2. 実 験

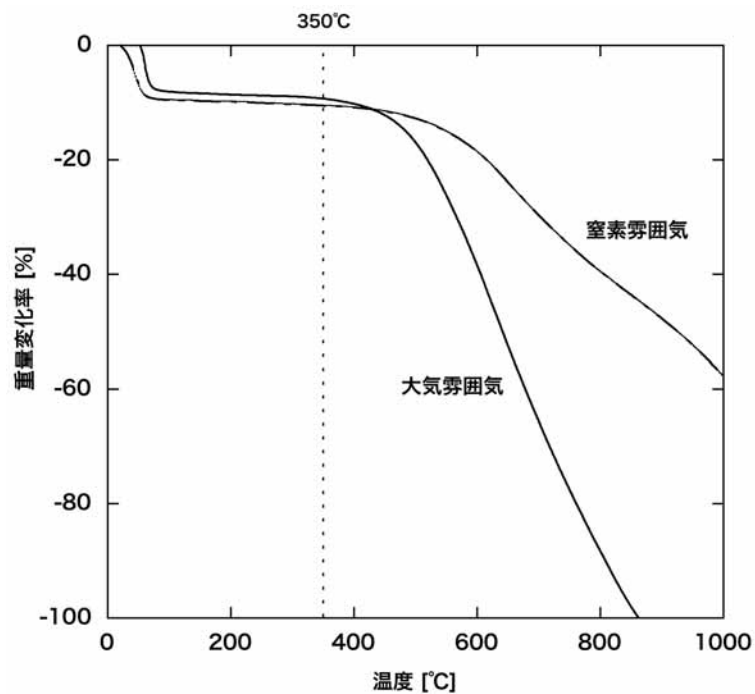
有機系炭素と元素状炭素の分離は、通常、揮発温度の違いを利用して行われているが、研究者間で条件が異なっており [2]、統一された分離条件はない。本研究では、あらかじめ試料を空気中で加熱して有機化合物を揮発させ、残った元素状炭素濃度のみ IPAA にて定量し、有機系炭素濃度は別途定量した全炭素濃度と元素状炭素濃度の差として求めることにした。有機化合物を揮発させる温度は、先行研究結果の検討により 350° とした。まず、元素状炭素が 350° で揮発しないか調べるため、活性炭の熱重量分析を行った。5°/min の昇温スピードで 1000° まで加熱し、重量変化を調べた。また、大気浮遊粒子の炭素成分用標準試料である NIST 1649a を用いて加熱温度に対する残留炭素濃度を IPAA 法にて定量した。加熱は、試料約 20mg を石英ビーカにいれ、電気炉にて 30 分間行った。

大気浮遊粒子 PM<sub>10</sub> と PM<sub>2.5</sub> は、東京都八王子市 (都心から西へ約 40 km) にある首都大学東京 8 号館屋上にて毎月 1~2 回石英製フィルタ上に濾過捕集した [1]。PM<sub>10</sub> 粒子と PM<sub>2.5</sub> 粒子の採取は、それぞれ個別の装置を用いて行ったが、常に同時に装置を運転して採取を行った。採取した粒子の重量を秤量後、直径 10 mm の円盤状に 2 枚切り出した。元素状炭素測定の場合は、石英ビーカにいれ、電気炉にて 350° で 30 分間加熱した。粒子採取面を向き合わせて Al 箔で包み、照射用試料とした。炭素定量用の比較標準試料には直径 10 mm の炭素板 (約 2 mg) を用いた。これらをスタック状にしてフラックス補正用金箔とともに石英管に封入し、最大エネルギー 25 MeV の制動放射線で 20 分間照射した。照射後、ただちに試料を Al 箔からポリ袋に移し、厚さ 1 mm の銅板ではさんでから  $\gamma$  線を 5 分間測定した。減衰曲線を作成するため、適当な間隔をおいて約半日の間測定を繰り返した [1]。

## § 3. 結果と考察

第 1 図に活性炭の大気雰囲気下と窒素雰囲気下での加熱温度に対する重量の減少率を示した。大気中と窒素中ともに約 80° まで急に重量が減少し、その後約 400° までほとんど重量に変化はなかった。450° を越えると大気中では窒素中より重量変化が大きく、約 900° ですべて無くなった。この結果より、大気中における 350° での加熱によっても、元素状炭素はそのまま残存すると判断した。

大気浮遊粒子の炭素成分の標準試料である NIST 1649a をもちいて、加熱後の残留炭素濃度を調べた。異なる加熱温度での炭素濃度を第 1 表に示す。複数回行ったが、どの加熱温度でもよい再現性を示した。加熱をしなかった試料の定量値は、全炭素濃度 (TC) の推奨値 [3] とよく一致した。加熱すると 200° までは炭素濃度は変わらず、有機系炭素と元素状炭素はともに 200° まではほとんど揮発しないことがわかった。一方、350° で約 35%、500° では約 80% の炭素が揮発した。本研究では、350° にて加熱して残った炭素を元素状炭素と見なすので、NIST 1649a の元素状炭素濃度 (EC) として 11.4% を得た。1649a の元素状炭素濃度の参考値 [3] は、1.3%、5.0%、8.1% であり、有機系炭素の分離条件によって異なる値が報告されている。本研究で得た値は、これらよりも高い値であった。熱重量分析により元素状炭素は 350° では揮発しないと考えられるので、有機炭素化合物が全部揮発せず、一部残っていたのかもしれない。よって、本法による EC 定量値は系統的に高めに、有機系炭素濃度定量値は、低めに得られる可能性がある。



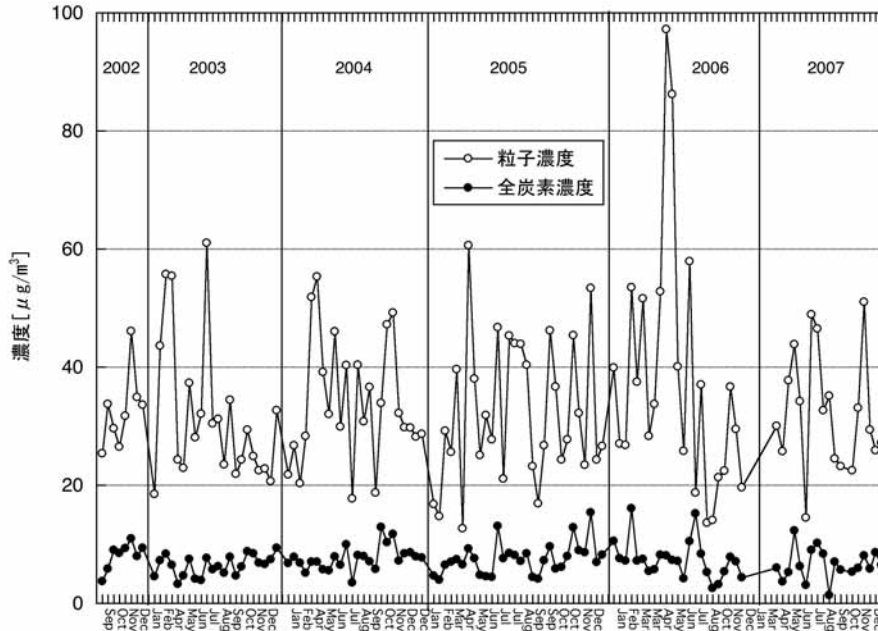
第1図 活性炭の熱重量分析。

第1表 加熱温度と炭素濃度 [%]。加熱後の濃度は、試料質量変化をもとに加熱前の試料中での濃度に換算した。

	非加熱	200°	350°	500°
1	15.2±0.3	16.1±0.3	12.0±0.2	
2	15.2±0.3	17.2±0.4	11.5±0.2	2.92±0.06
3	14.8±0.4	17.4±0.4	10.9±0.2	2.69±0.06
4	18.4±0.4	17.5±0.2	12.1±0.2	3.04±0.06
5	18.2±0.4	18.5±0.3	10.4±0.2	3.25±0.07
平均	16.4±0.8	17.3±0.4	11.4±0.3	2.97±0.12
推奨値	17.68±0.08		1.3, 5.0, 8.1*	

\*元素状炭素濃度の参考値: 分離の条件により定量値が大きく異なる。

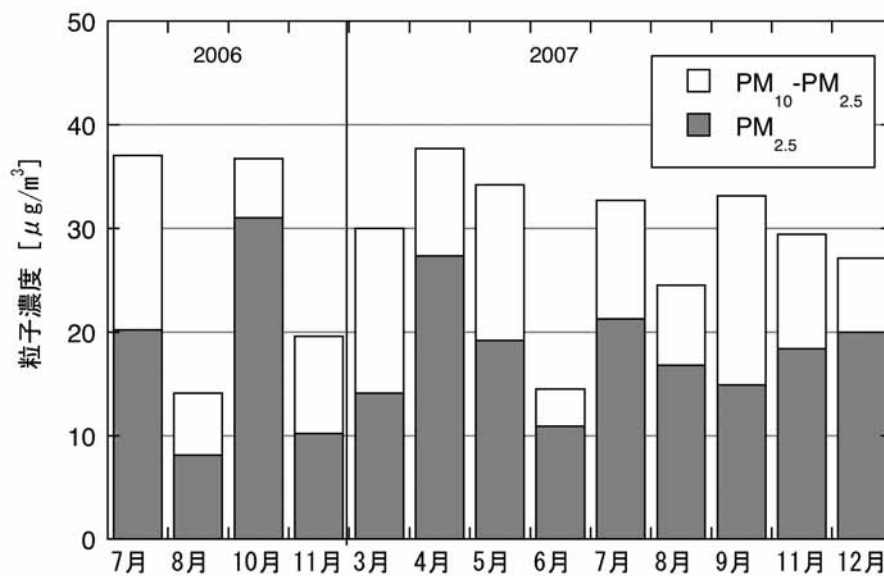
2002年から2007年に採集したPM<sub>10</sub>粒子の粒子濃度と全炭素濃度を第2図に示した。粒子濃度のほとんどが20~60 μg/m<sup>3</sup>の間で変動しているが、2006年4月と5月は80 μg/m<sup>3</sup>以上という高濃度であった。この時期に2002年以来の激しい黄砂が観測されており、この影響と考えられる。毎年の平均値はほとんど



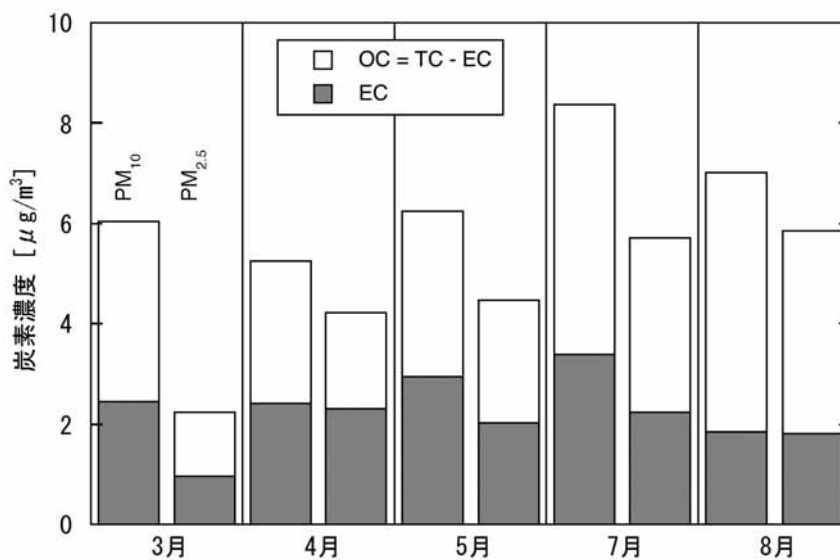
第2図 2002年から2007年に採集したPM<sub>10</sub>粒子の粒子濃度と全炭素濃度。

一定 (32 - 34 μg/m<sup>3</sup>) で、2002年から2007年の粒子濃度平均値 (2006年の高濃度は除く) は、33 μg/m<sup>3</sup>であった。全炭素濃度もほぼ一定で、平均7.2 μg/m<sup>3</sup>で、PM<sub>10</sub>粒子の質量の約20%を占めた。黄砂による高い粒子濃度の時でも、全炭素濃度の大きな増加は観測されず、黄砂はPM<sub>10</sub>粒子の炭素成分にはほとんど寄与していないことがわかった。2003年10月に首都圏でディーゼル車規制が始まり、都心では、特に道路そばの観測地点において粒子濃度の減少が観測された [4] が、本採集地点では、都心から離れていることもあり、粒子濃度と全炭素濃度ともに減少は見られなかった。

2006年7月よりPM<sub>2.5</sub>粒子とPM<sub>10</sub>粒子を毎月1度同時に採取した。2007年までのPM<sub>2.5</sub>とPM<sub>10</sub>粒子濃度を第3図に示した。黒四角と白四角の和がPM<sub>10</sub>粒子濃度に相当する。PM<sub>10</sub>粒子の質量の45% - 84%がPM<sub>2.5</sub>粒子の寄与であった。PM<sub>2.5</sub>の質量は経験的にどのような場合でもPM<sub>10</sub>の質量の70%程度になることが知られている。本研究での平均値は63%で、経験的事実とよく一致した。2007年に採取したPM<sub>2.5</sub>粒子とPM<sub>10</sub>粒子の全炭素濃度 (TC) と元素状炭素濃度 (EC) を定量した。有機系炭素濃度 (OC) はTCとECの差として求めた。定量結果を第4図に示す。6月と9月以降の定量値は各成分の定量値の相互関係に矛盾が生じたため示さなかった。PM<sub>10</sub>とPM<sub>2.5</sub>のTCの平均値は、それぞれ6.6と4.5 μg/m<sup>3</sup>で、ともに粒子の質量の約20%を占めた。粒径別にTCを見ると、PM<sub>2.5</sub>のTCは3月を除き、PM<sub>10</sub>のTCの6883%を占めており、PM<sub>10</sub>粒子中の炭素の多くは、粗大粒子よりも微小粒子に存在していた。このことより、炭素の多くは、人為起源であることが推察される。OC/EC比をみると、PM<sub>10</sub>では1.12, 8, PM<sub>2.5</sub>では、0.852.2であり、PM<sub>10</sub>とPM<sub>2.5</sub>のあいだに大きな相違は観測されなかった。また、粗大粒子でのOC/ECは0.9638と計算された。溝畑と伊藤 [5] は、大阪において1998年から2003年に採取した



第3図 2006年から2007年に採集したPM<sub>10</sub>粒子とPM<sub>2.5</sub>粒子の粒子濃度。(PM<sub>10</sub>-PM<sub>2.5</sub>)と(PM<sub>2.5</sub>)の和がPM<sub>10</sub>粒子濃度を表す。



第4図 2007年に採集したPM<sub>10</sub>粒子とPM<sub>2.5</sub>粒子の有機系炭素濃度(OC)と元素炭素濃度(EC)TC(全炭素濃度)とECの差をOCとした。各月の左がPM<sub>10</sub>, 右がPM<sub>2.5</sub>。

PM<sub>10</sub> 粒子の TC, EC, OC を報告した。1998 年から徐々に各濃度は減少しているが、2003 年での EC と OC は、それぞれ 2.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  と 4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  程度で、EC は冬に高濃度、OC は春と秋に高濃度となる季節変動が観測された。八王子での炭素濃度は大阪と同レベルであったが、試料数が十分ではないため季節変動は観測されなかった。今後も測定を継続し、本採取地点での炭素濃度レベルを明らかにしていく。また、矛盾を示す定量値が少なくなかったため、定量の再現性を調べる必要がある。

#### § 4. ま と め

東京都八王子市において大気浮遊粒子 PM<sub>10</sub> と PM<sub>2.5</sub> を採取し、光量子放射化分析法により全炭素濃度と元素状炭素濃度を定量した。元素状炭素濃度は、350° にて大気中で 30 分間加熱することにより有機系炭素から分離した。PM<sub>10</sub> 粒子濃度は平均 33  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  で、PM<sub>2.5</sub> 粒子濃度は、その約 60%であった。そのうち、炭素成分は質量ベースで約 20%を占めた。炭素成分の 1/2 以上は有機系炭素であった。今後も観測をつづけるとともに、炭素成分の放出起源を推定していく。

#### § 5. 謝 辞

本研究を行うにあたり良質な電子ビームを供給していただいた東北大学原子核理学研究施設マシングループの方々と試料照射ならびに放射線測定でお世話になった大槻勤准教授と廣瀬健太郎博士に深く感謝する。

### 参 考 文 献

- [1] 大浦他:核理研研究報告 **37** (2008) 67.
- [2] J. C. Chow *et al.*: Aerosol Sci. Technol. **34** (2001) 23.
- [3] L. A. Currie, *et al.*: J. Res. National Bureau Standards **107** (2002) 279.
- [4] 東京の環境 2008: (2008) 41.
- [5] 溝畑と伊藤: 第 21 回エアロゾル科学・技術研究討論会講演論文集 (2004) 59.