

機関番号：82405

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2009

課題番号：20710015

研究課題名（和文） 大気エアロゾル中炭素成分測定の上向とアジアにおける越境大気汚染観測への適用

研究課題名（英文） Improvement of measuring carbonaceous aerosols and its application to observation of trans-boundary atmospheric pollution in Asia

研究代表者

長谷川 就一 (HASEGAWA SHUICHI)

埼玉県環境科学国際センター・大気環境担当・主任

研究者番号：00391144

研究成果の概要（和文）： 大気中に浮遊している微粒子（エアロゾル）に含まれる成分の中で主要なものである炭素成分について、より正確な測定値が得られるよう、微粒子の捕集時に使用するフィルターの前処理や、元素状炭素、有機炭素、炭酸塩炭素といった炭素成分の分け方などの測定法を検討した。また、アジアにおける大気汚染物質の増大による越境大気汚染を解明するため、越境大気汚染の影響をよく見ることができるバックグラウンド地点で観測を行ない、炭素成分の動態の面から越境汚染を考察した。

研究成果の概要（英文）： Measurement methods of carbonaceous component in atmospheric aerosols were investigated in order to obtain more precise data. Pretreatment of filter used for sampling aerosols and analysis of elemental, organic, and carbonate carbons were discussed. In addition, field observation was carried out at a background site where trans-boundary atmospheric pollution could be observed, and trans-boundary pollution was examined from the viewpoint of behavior of carbonaceous aerosols.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,200,000	660,000	2,860,000

研究分野： 大気環境工学

科研費の分科・細目： 環境学・環境動態解析

キーワード： 環境分析，大気エアロゾル，越境大気汚染，元素状炭素，有機炭素，炭酸塩炭素，水溶性有機炭素

1. 研究開始当初の背景

アジアの経済発展に伴って排出される大気汚染物質が増大しており、越境大気汚染による大気環境の悪化が顕在化している。汚染物質として大気エアロゾル中の炭素成分があげられる。炭素成分は、無機炭素と有機炭素から成っており、無機炭素には、化石燃料等の燃焼によって排出される元素状炭素（EC）と、土壌に含まれる炭酸塩炭素（CC）

がある。通常の大気では微小粒子中の無機炭素のほとんどはECであるが、黄砂飛来時はCCも相当含まれる。一方、有機炭素（OC）は有機物に含まれる炭素で、化石燃料やバイオマスなどの燃焼によって直接排出されるもの（POC）、および大気中で滞留・輸送される間に揮発性有機化合物が反応して粒子化したり、既存粒子に吸着したりしてできるもの（SOC）がある。したがって、このよう

な各炭素成分の性質に鑑みると、アジアにおける大気エアロゾルの越境汚染の実態把握を行うには、各炭素成分を区別して測定することが極めて重要である。しかしながら、その測定法には様々な課題が残されており、越境汚染を的確に評価する基礎資料となる濃度測定を行なうためには、測定法の改良が必要である。また、越境汚染の動態解明を行なっていく上では、CC、およびSOCの一部である水溶性有機炭素 (WSOC) の測定についても検討とデータの蓄積が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、炭素成分の測定法の課題に対する最適解を見出し、それを特にアジアにおける越境大気汚染の観測に適用することで、越境汚染の動態解明に寄与する。

- (1) 熱分離・光学補正法における炭化補正値の妥当性及び適用範囲を実験的に検証する。
- (2) 試料のサンプリングにおける石英繊維フィルターの正のアーティファクトを極力小さくするため、前処理やブランク制御の条件を検討する。
- (3) 黄砂飛来時の試料に対して、OC, EC, CCを適切に区別して分析するための試料処理法や分析条件を検討する。
- (4) WSOCを熱分離・光学補正法によって分析する手法を確立する。また、WSOCは長距離輸送や二次生成の目安になるが、WSOCは熱分解するものが多いと言われていることから、WSOCと熱分解OCとの関連性を調べ、熱分解OCがWSOCの指標となりうるか明らかにする。
- (5) 人為汚染の影響が小さいバックグラウンドで、かつ越境大気汚染の影響を受ける地点で観測を行ない、炭素成分の動態の面から越境汚染を考察する。

3. 研究の方法

本研究における炭素成分の分析には、熱分離・光学補正式炭素分析計 (DRI Model 2001 Carbon Analyzer) を用いた。分析条件にはIMPROVE プロトコル (120°C (OC1), 250°C (OC2), 450°C (OC3), 550°C (OC4) (以上 He 雰囲気), 550°C (EC1), 700°C (EC2), 800°C (EC3) (以上 2%O₂/98%He 雰囲気)) を用い、反射光により炭化補正を行なった。また、サンプリングには石英繊維フィルター (Pall, 2500QAT-UP) を使用した。

以下に、2の(1)~(5)に対応する研究の方法をそれぞれ述べる。

- (1) 熱分離・光学補正法により得られる分析データを解析し、フィルター上の単位面積当たりのEC量とそのときの炭化補正値との関係、反射光強度の変化と光吸収性の炭素量

(EC および炭化したOC) との関係などを見ることが炭化補正値の妥当性を検討した。

(2) 炭素成分を測定する際に使用する石英繊維フィルターへのガス状有機物の吸着 (正のアーティファクト) を小さくする方法を検討した。サンプリング前に高温で加熱してブランクを除去することによる吸着の影響を見るため、加熱温度を変えたフィルターを作成し、各フィルターの上にガス状有機物を吸着しないテフロンフィルターを重ねて粒子を除去しながら同時並行的にサンプリングした。これにより、テフロンフィルターに粒子がすべて捕集され、後段の石英繊維フィルターにはガス状有機物のみが吸着することになるので、これを分析して加熱処理条件による吸着量の違いを調べた。同一ロットの石英繊維フィルターから、300°C加熱、450°C加熱、900°C加熱の3種類の加熱温度および未加熱のフィルターを用意した。加熱方法は、加熱雰囲気は室内空気とし、炉内温度を上げて上記の温度に近づいたらフィルターを炉内に入れた。その温度になってからの加熱時間は約30分 (900°Cについては、一般的に行なわれている約3時間とした) とし、その後30分程度炉内温度が下がった後フィルターを取り出し、できるだけ室内空気に曝さぬように速やかに容器に密閉した。サンプリングについては、国立環境研究所大気モニター棟の集合配管システムを用いて、実環境大気を24時間サンプリングした。

また、石英繊維フィルターのブランクは通常OCのみ存在しECは存在しないことから、真空処理によってブランクを除去できないかどうか、真空容器に入れたフィルターを分析することで検討した。

(3) 黄土標準試料等を使って、OC, EC, CCを適切に区別して分析するための試料処理法・分析条件を検討した。国立環境研究所が開発した黄土標準試料 (CJ-2) と米国国立標準技術局による都市大気エアロゾル標準試料 (NIST1649a) を混合し、実験チャンバー内で粒子発生装置 (柴田科学, DF-3) を用いて再飛散させ粒径別にサンプリングすることで試料を作製した。また、対照として、CJ-2, NIST1649a それぞれ単独の試料も作製した。これらをリン酸処理してCCを除去した上で分析し、通常分析した結果と比較した。

(4) WSOCの分析は、石英繊維フィルター試料を超純水400μLに超音波抽出し、その抽出水をろ過した後に空焼きした石英繊維フィルターに90μL含浸させ、熱分離・光学補正式炭素分析計により分析した。分析条件にはIMPROVEプロトコルを用い、透過光により炭化補正を行なった。また、炭化補正値 (熱分

解 OC 量) と WSOC 量との関係を調べ、炭化補正值から WSOC 量を推定できるかどうか検討した。

(5) 越境汚染を観測するため、西日本で地域的な人為汚染の影響が小さいバックグラウンド地点と位置付けられる、沖縄本島の国立環境研究所辺戸観測ステーションにおいて、微小粒子 $PM_{2.5}$ 、および粗大粒子と微小粒子の両方を含む PM_{10} のサンプリングを 2009 年 3 月以降行なった。黄砂をはじめとする越境汚染が卓越する春季は、1 日 (24 時間) ごとのサンプリングを実施し、高濃度エピソードを把握した。また、春季以外は 1 週間ごとのサンプリングを実施し、季節変動を把握した。サンプラーは、FRM-2025 (Thermo) を用いた。質量濃度は、温度 $25^{\circ}C$ 、相対湿度 50% の条件で恒量し、精密電子天秤 (Mettler Toledo UMX2, 最小表示 $0.1\mu g$) を用いて試料採取前後の秤量値の差から求めた。EC, OC, および WSOC の分析は、上記と同じである。

4. 研究成果

以下の (1)~(5) は、それぞれ 3 の (1)~(5) の内容に対応する。

(1) 道路沿道、都市一般環境、都市郊外、バックグラウンドなど、自動車排ガスの寄与が大きく EC の濃度および比率が高い試料から、人為発生源の影響が小さい EC の濃度および比率が低いものまで、様々なタイプの試料の分析データから、フィルター上の単位面積当たりの EC1 の炭素量とそのときの反射光による炭化補正值との関係を調べた。都市一般環境や郊外、バックグラウンドの 6 地点については $15\mu g/cm^2$ 以内に分布しているが、全体的に同様の比例傾向を示していた。道路沿道 3 地点については $50\mu g/cm^2$ 程度まで分布していたが、比例傾向は明確に見られなかった。道路沿道では炭化した OC よりも EC の寄与が大きいことから、これは妥当であると考えられる。しかし、 $50\mu g/cm^2$ 程度を超えるデータを加えると、EC1 の炭素量に比例して炭化補正值が大きくなることから、この範囲では炭化補正が過大になっていると考えられた。

反射光強度の変化と光吸収性炭素量との関係については、データを検討したところ、使用した熱分離・光学補正式炭素分析計の反射光強度の初期値が経年的に低下していたことにより、強度レベルが異なるデータを比較することは難しいと考えられた。

(2) サンプリング前に、作成した各フィルターのブランクを確認したところ、加熱した 3 種類のフィルターの OC のブランクは、未加熱のフィルターに比べて 37~44% と小さ

くなっており、いずれの加熱温度でもブランクを低減できたと考えられる。一方、サンプリング後の各フィルターを分析し、各フィルターの OC がブランクに比べてどのくらい増加したか (すなわちガス状 OC の吸着量) を見たところ、いずれも増加していたが、未加熱のフィルターの吸着量を 1 とすると、 $300^{\circ}C$ 加熱は 1.32 倍、 $450^{\circ}C$ 加熱は 1.33 倍、 $900^{\circ}C$ 加熱は 1.37 倍となっており、加熱温度の高い方が吸着量が多くなる傾向であった。ただし、未加熱のフィルターの吸着量は、ブランクの 2.3 倍となっていたことから、未加熱でもガス状 OC を相当吸着していた。ただし、これは試料空气中に元々存在しているガス状 OC に由来するものと、テフロンフィルターに捕集された粒子状 OC の一部が通気により揮発したものに由来するものとの足し合わせであると考えられる。このため、実際の石英繊維フィルター単独のサンプリングでの正のアーティファクトの大きさを評価するには、これらを区別することも必要である。

ブランクの石英繊維フィルターを真空容器内で $0.098MPa$ (ゲージ圧) まで減圧し、しばらく放置した後、分析を行なったが、OC のブランクは真空処理を施さないものよりもやや高くなった。そこで、容器や真空ポンプ等からの汚染を疑い、いくつかの対応を取ったが改善されず、実験系の根本的改良を含めた検討が必要と考えられた。このため、真空処理の有効性の評価には至らなかった。

(3) 再飛散させて作成した CJ-2 の試料の分析結果を解釈するための基礎データとして、まず CC の主要な物質と考えられる炭酸カルシウムの試薬 (純度 99.999%) を分析した。大部分が OC4 で溶出したが、溶出しきれなかったものが EC1-2 に出ていた。また、炭酸ナトリウムを同様に分析したところ、ほとんどが EC3 で溶出した。このように、同じ炭酸塩でも溶出するフラクションは全く異なっていた。一方、炭酸カルシウムにリン酸滴下処理をした上で分析したところ、OC4-EC2 にピークは出なかったことから、CC は除去されたことが確かめられた。

CJ-2 の再飛散試料をリン酸滴下処理した後分析した結果は、TC としては約 10~25% 程度減少していたが、OC3-EC1 で減少した一方 EC2-3 で増加しており、また OC1-2 でもやや増加していた。こうした傾向は、CJ-2 と NIST1649a の混合試料や NIST1649a の単一試料でも見られた。

CJ-2 の通常分析 (リン酸滴下処理なし) の結果を炭酸カルシウム等の分析結果と比較すると、CC だけでなく OC や EC も混在しているものであると推察された。これは、CJ-2 が環境中から採取して開発された試料であり、人為起源汚染物質や自然起源物質も含まれ

ているためと考えられる。このため、CCの単一試料ではなく、OCやEC、および他の成分を含めて様々な成分が混在している試料にリン酸滴下処理すると何らかの変質あるいは干渉が起こったものと考えられるが、その詳細は不明であり、今後の課題である。

(4) WSOCの分析は、用いた熱分離・光学補正式炭素分析計が比較的感度が高いものではあるが、本研究では捕集量の少ないサンプルに対して抽出水量をきわめて少なくしており、そのため相対的にOC濃度が高いサンプルについては良好にWSOCを分析することが可能であることが確認できた。また、抽出水を石英繊維フィルターに含浸させているため、炭化補正は反射光ではなく透過光により行なったが、それにより炭化したWSOCを妥当に補正できることが確かめられた。

炭化補正值(熱分解OC量)とWSOC量との関係は、正の相関があることは確かめられたがばらつきがあり、両者を関係付ける式を高い信頼性で構築するのは難しいと考えられた。

(5) ①春季の特徴 図1に3~5月の1日平均のPM₁₀、PM_{2.5}、およびPM_{2.5}中のEC、OCの各濃度を時系列で示す。

図1 3~5月の1日平均のPM₁₀、PM_{2.5}、およびPM_{2.5}中のEC、OCの各濃度の変動

PM_{2.5}、PM₁₀の濃度上昇は、気圧の変化と比較すると、低気圧の通過後、または高気圧が張り出してきたときに起きていることが多い。これは、低気圧の後面に大陸の気塊が輸送されてきたり、高気圧の吹き出しによって輸送されてきたりしたことが考えられる。PM_{10-2.5}(粗大粒子)とPM_{2.5}(微小粒子)の上昇は概ね同時に起きているが、PM_{2.5}/PM₁₀比は高濃度時に上昇する傾向が見られる。これは、PM₁₀とPM_{2.5}の濃度減衰の速度の違いで、粗大粒子の方が滞留時間が短く、早く除去されることによるものと思われる。

EC、OCについてPM₁₀とPM_{2.5}を比較すると、濃度がほぼ同じであり、微小粒子に偏在していた。特にECについては、ほぼ微小粒子に存在していた。OCについては、ECに比

とばらつきが大きい。PM_{2.5}>PM₁₀になっている場合がいくつかあるが原因は不明である。一方、PM_{2.5}<PM₁₀になっている場合が見られ、粗大粒子にOCがある程度存在していることを示唆している。この中には、土壌粒子や海塩粒子に微小粒子だったOCが取り込まれたり吸着したりしたものがある可能性も考えられる。

期間中のPM_{2.5}のEC、OC平均濃度はそれぞれ0.4μg/m³、1.1μg/m³であった。PM_{2.5}に占めるTCの割合(TC/PM_{2.5}比)は0.11、TCに占めるECの割合(EC/TC比)は0.32であった。一般環境(都市市街地や郊外)では、TC/PM_{2.5}比は0.3程度、EC/TC比は0.3~0.4程度であることから、この結果は炭素成分の寄与は非常に低いがECとOCの存在比率は同程度である。EC/PM_{2.5}比は0.03程度で大きくは変動していないが、OC/PM_{2.5}比は高濃度時に0.1程度に上昇し、高いときは0.2前後まで上昇していた。OCとWSOCの濃度には正の相関が見られることから、OCの濃度上昇にはWSOCが寄与していることが示唆される。また、WSOCはOCの7割程度となっており、一般環境での平均(4~5割程度)に比べて高かったことから、滞留時間が経過し二次生成した有機物の寄与が大きいと考えられた。一方、PM_{2.5}が高いときのOCのフラクション割合(OC1~OC4、OCP)を見ると、OC1(120℃)はほとんど存在せず、OC2(250℃)は2~4割程度であり、揮発しやすい成分は比較的少なかったことから、道路沿道や都市部とは異なり、発生源の直接的な影響が小さいことを表している。また、OCP(炭化分)は2~3割を占めており、一般環境よりもやや多かったことは、炭化しやすい性質であるWSOCが多いことと整合していた。なお、OCPが多いため、熱分離法で分析した場合はECの過大評価の比率が都市部よりも大きくなってしまいうこともわかった。

②春季~秋季の季節的変動 図2に3~11月の1週間平均のPM₁₀、PM_{2.5}、およびPM_{2.5}中のEC、OCの各濃度の時系列を示す。

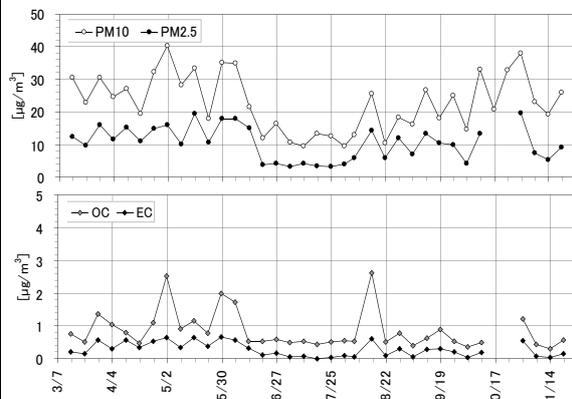


図2 3~11月の1週間平均のPM₁₀、PM_{2.5}、およびPM_{2.5}中のEC、OCの各濃度の変動

なお、3～5月については、1日ごとのデータを1週間に平均化した。3月～6月前半は濃度変動が大きい、6月後半から8月前半にかけては安定して濃度が低くなっている。これは、梅雨明け後に太平洋高気圧に覆われて、清浄な気塊が優勢になるためと考えられる。しかし、8月半ば以降は再び変動が見られるようになるが、濃度レベルは春季に比べて低めになっている。

炭素成分については、夏季は春季に比べてECが非常に低く、EC/TC比も0.2以下となっている。また、WSOCについても、夏季は濃度やWSOC/OC比が低くなっている。これらのことから、夏季と対照的に春季は大陸からの輸送と二次生成の進行が顕著であることが示唆される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計1件)

長谷川就一、高見昭憲、大原利眞、春季の沖繩辺戸岬におけるPM₁₀およびPM_{2.5}の炭素成分の特徴、大気環境学会第50回年会、2009年9月16日、慶應義塾大学(神奈川県)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長谷川 就一 (HASEGAWA SHUICHI)

埼玉県環境科学国際センター・大気環境担当・主任

研究者番号：00391144