

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510028

研究課題名(和文)降水試料濾過フィルターを用いた元素状炭素粒子の現在・過去の地表面性沈着量評価

研究課題名(英文)Evaluation of present and past deposition flux of particulate elemental carbon by use of membrane filters installed in deposition gauges

研究代表者

兼保 直樹 (Kaneyasu, Naoki)

独立行政法人産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・上級主任研究員

研究者番号：00356809

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：地方自治体で酸性雨測定の前処理に使用されていた濾過メンブラン・フィルターに保持された元素状炭素を測定する手法を確定し、バックグラウンド地点(北海道利尻島)および都市域(札幌市)におけるバルク(湿性+乾性)沈着量レコードの過去20年分を復元した。大都市である札幌と、きわめて人口密度の低い利尻での元素状炭素沈着量の差は予想外に小さく、その変動は両地点できわめてよく類似している。2000年および2001年の年間沈着量が突出して大きく、シベリア森林火災の影響が想定された。2007年前後までの中国でのSO₂排出量の増加に対応する元素状炭素沈着量の増加はこの地域では明確には認められない。

研究成果の概要(英文)：The deposition of black carbon or elemental carbon (EC) on the snow or ice surface will result in the increase of the positive radiative forcing. In this study, we have conducted the retrieval of decadal record on the deposition of refractory carbon at Rishiri Island (remote site) and Sapporo (urban site). At these sites, deposition gauges have been operated for more than 18 years and membrane filters placed at the bottom of the funnel have been sorted.

We re-suspend the deposited water-insoluble components on the membrane filters into the aqueous phase by dissolving the filters by an organic solvent and re-filtered them through quartz fiber filters for the analysis TOT-EC. The annual deposition flux of EC in Sapporo and Rishiri showed a large increase in 2000 and 2001, which presumably reflected the effect of large forest fire events in Siberia. The influence of pollutants emitted during the rapid economic growth in China is not clearly identified in the deposition record.

研究分野：環境動態解析

キーワード：元素状炭素粒子 環境変動 環境分析 大気エアロゾル 長距離輸送 地表面沈着

1. 研究開始当初の背景

元素状炭素粒子、あるいは類似概念である黒色炭素粒子は、太陽光吸収を通じた直接効果による気候影響の評価が進められている物質である。大気中での濃度変化に関する研究例は、20 年程度以前からの測定データについてはヨーロッパ・バックグラウンド観測地点である Mace Head や北極域での数地点などいくつかの地点において存在する。しかし、大気中からの除去過程である沈着量についての観測的研究はほとんど存在せず、長期レコードとしては、知り得る限りではヒマラヤ山脈での氷河のアイスコア分析例(Ming et al., 2008) の一例が報告されるのみである。一方、化学物質輸送モデルによる黒色炭素の大気中濃度の計算例は非常に多いが、沈着量の計算に対しては全くデータの検証をしていない。しかし、エアロゾル気候影響のうち準直接効果として黒色炭素粒子の雪氷面への沈着とこれによる地表面アルベド(反射率)の低下量の評価に注目が集まるに従って、地表面沈着の計算は今日的な課題となってきた。

炭素系粒子の過去の沈着量レコードを復元するためには、氷河や極域でのアイスコア・サンプリングと分析を行うしかないが、氷河の存在しないわが国においてはアイスコア・サンプルを得ることはできない。しかし、アジア大陸東岸に位置するわが国は、経済発展とエネルギー消費量・構造の変化を続ける中国からの発生量をモニターするには好適な地理的条件を有しており、ヒマラヤの氷河アイスコアが主としてインドの影響下にある点とは異なった意味を持つ。

2. 研究の目的

降水試料を濾過したメンブラン・フィルターを溶解させ、石英繊維フィルターに再濾過しなおすことで、一般的な燃焼分析による元素状炭素粒子の定量を行なう。具体的には、

1. 分析条件の検討: Mixed Cellulose Estate メンブラン・フィルターに保持された粒子の分析手法を検討し、分析ブランク低減のための条件を確定する。
2. 北海道利尻島および札幌市における過去の沈着量レコードの復元: 北海道立総合研究機構環境科学研究センターで保存している利尻島および札幌におけるバルク沈着サンプラーの濾過フィルターを用いて、北日本バックグラウンド地点および都市における過去 18 年間の元素状炭素粒子の沈着量レコードを復元する。

を本研究の目的とする。

3. 研究の方法

(1) 抽出操作条件

燃焼分析時に炭酸カルシウム由来の CO₂ 発生を抑えるため、沈着粒子が保持された Mixed Cellulose Estate メンブラン・フィルターをビーカー内の 5 mL HCl (2N) に浸し、

ホートプレートで加熱する。HCl が蒸発した状態になったら放冷し、30 mL のアセトンを加えてフィルター素材を溶解する。さらに超音波洗浄機により 1 min の震とうを行い、溶け残ったフィルター素材の破碎・溶解を行う。次に、ビーカー内溶液をメッシュ間隔 5 μm のプランクトン・ネットまたはポアサイズ 5 μm の PTEE シリンジ・フィルターで荒濾過し、粗大な土壌粒子を除去する。

この抽出液を 2 枚重ねの石英繊維フィルター(Whatmann QMQ, 25mm) に濾過鐘を用いて自然濾過する。目詰まりにより濾過速度が極端に遅い場合は、追加的にポンプ吸引による濾過とする。

(2) 分析法の決定

Sunset Model-4 炭素分析計により、IMPROVE-like 昇温プロトコルを用いて TOE-EC 分析を行った。ブランク分析の結果、Mixed Cellulose Estate メンブラン・フィルターそのものからは全く TOT-EC ブランク値が検出されなかった。

北海道札幌および利尻島でのバルク沈着サンプルの大部分は 1 ヶ月積算の形で各フィルターが保存されており、多くの場合、そのままでは炭素系粒子濃度が濃すぎるため、春・冬・秋のサンプルはフィルターの 1/2 枚または 1/4 枚を使用し、濃度が低下する夏については 1 枚全量を使用するといった調整を行った。また、また、サンプルによっては一週間程度の期間での捕集が行われているものもあり、その場合は 1 ヶ月程度の期間のデータとなるようにコンポジット・サンプルとして分析した。

石英繊維フィルターでの濾過時に生ずる透過については、二枚重ねの濾過フィルターの二枚目の分析値を用いて透過率を計算し、一枚目のフィルター分析値を補正した。

4. 研究成果

(1) 沈着量の年々変動

本研究の特徴は、これからデータを採り始めて未来に向かっての沈着量変動を記録していくのではなく、過去の沈着データを復元することである。図 1 は、研究開始時点の 2012 年から遡り、1993 年までの札幌での元素状炭素年間沈着量の年々変動、および一部の期間の利尻島での年間沈着量を示している。このうち、2010 年の札幌のデータは分析に問題があったことが判明したため現在再分析中であるが、18 年間の傾向全体をみると、以下の点が判明した。

(a) 年々変動

沈着量が小さい年は、札幌では 12 mg/m²/yr (1996 年)、利尻島では 13 mg/m²/yr (2008 年) 程度であるが、2001 年には札幌で 208 mg/m²/yr、利尻島で 141 mg/m²/yr と沈着量の小さい年より一桁以上大きな沈着を示した。2000 年代半ばには低い年間沈着量が続くが、2011 年には再び増加がみられる。利尻島でも

札幌と同様に2000年および2001年の年間沈着量が突出して大きい。元素状炭素粒子の大気中濃度の年平均濃度では、これほど大きな年々変動を示す報告例はない。

(b) 札幌と利尻島の沈着の差

大都市である札幌と、人口希薄地帯である利尻島での沈着量は、2000-2001年および2011年以外はその差が数 $\text{mg}/\text{m}^2/\text{yr}$ と比較的小さい。

この傾向は、都市域内で発生した元素状炭素粒子の「その場」での沈着量は少ないものであったことに加えて、日本において Diesel Particle Filter (DPF)の導入などの本格的なディーゼル車排出粒子対策が開始された2000年以降は札幌域内からの排出による沈着量自体が低下を続けたことが原因と考えられる。2012年時点では札幌と利尻島での年間沈着量の差は逆転しており、札幌都市圏内での排出量による沈着は、広域的な輸送・沈着メカニズムの影響と較べて、ほとんど無視し得るレベルとなったとみられる。

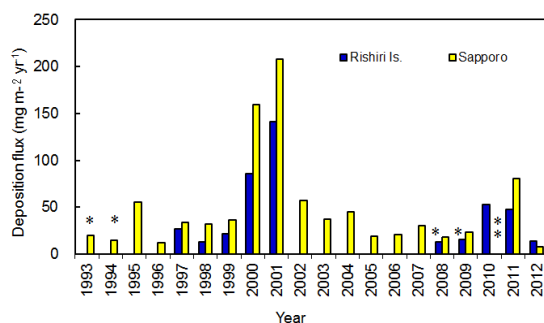


図1 札幌および利尻島におけるTOT-EC粒子の年間沈着量経年変化。*は欠測月があるため年間沈着量としては過小評価、・は分析に問題があったため、再分析中のデータ。

(2) 沈着量の年内変動

沈着量が顕著に大きかった2001年、ディーゼル排出粒子対策の施行以前である1998年、および対策施行後10年が経過した2011年の札幌および利尻島での月間沈着量の年内変動を図2に示す。

1998年の沈着量年内変動は両地点とも単純な形を示し、暖候期の沈着量は非常に小さいが、10-3月までの期間は札幌で沈着量が増加しており、これが都市大気汚染起源の粒子の域内沈着であると考えられる。一方、年間沈着量が測定期間中最大であった2001年は、利尻では4-5月と11-12月に増加する二山型、札幌では寒候期に増加する一山型の顕著な変動を示している。11-12月の両地点での増加は共通の広域的な現象の結果であることが推測される。2011年の例では、札幌は不定形な年内変動であるが、利尻島は3-4月にピークのある一山型を示している。このように、利尻島では3-5月の間に大きな沈着量を示す

月があり、これが年間沈着量を引き上げる要因となっている。中国をはじめとする東アジア諸国からの人為起源排出粒子の影響については、季節的には3-5月が輸送シーズンとなるためこの季節の沈着量増加に一致するが、このように極端な年々変動が生じる原因が想定できない。

札幌における経年データでも中国での排出量増加を反映した傾向は見ておらず、北海道の位置する緯度帯においては、元素状炭素粒子の地表面沈着フラックスにおける、中国の影響は大きくはないと推測される。

年々変動が大きく、かつ3-5月に集中する点から、この季節の利尻島での急激な増加は、シベリア森林火災の影響が想定される。

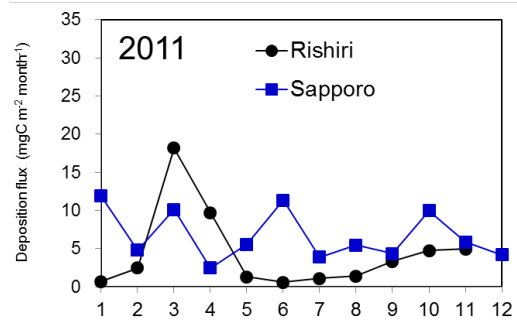
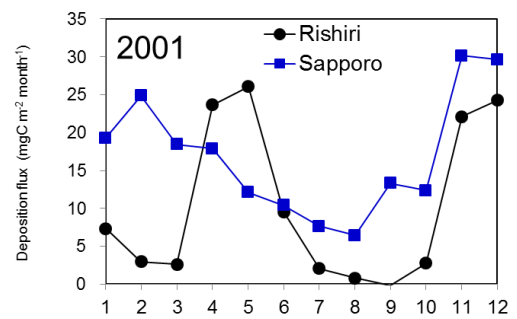
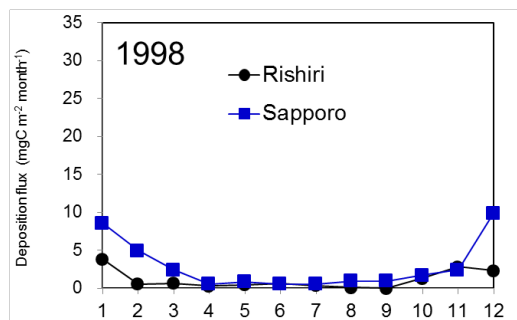


図2 札幌および利尻島におけるTOT-EC粒子の沈着量の年内変動。

(3) 他の測定例との比較

本研究の開始とほぼ時を同じくして、佐藤ら(2014)はwet-onlyサンプラーの濾過部分に石英繊維フィルター(Advantec QR-100)を装着して、降水中の元素状炭素粒子の直接採取を開始した。測定法はTOR-EC(IMPROVE)である。この中には地表面沈着フラックスと

してのデータは示されていないが、佐渡・新潟・東京での降水中濃度が報告値されいる。そこで、本研究でのバルクサンプラーでの測定値が全て wet deposition のみで生じたと仮定した場合の利尻島での値との比較を表 1 に示す。

表 1 降水中の元素状炭素粒子濃度比較

Site	Period	Conc.(mg/L)
Sado, Japan	Jun. 2011 to Jun. 2012	17.6 ^a
Niigata, Japan	Jun. 2011 to Jun. 2012	16.9 ^a
Tokyo, Japan	Jun. 2011 to Jun. 2012	75.0 ^a
Rishiri Japan	Jan. 2011 to Nov. 2011	67.4
Rishiri, Japan	Jun. 2011 to Nov.2011	21.2

a)佐藤ら(2014)

佐藤ら(2014)の測定期間と一部重なる2011年1~11月の利尻のデータは67.4 mg/Lと、彼らの東京での値と近い値となっているが、これは図2に示された3-4月の比較的大きな沈着量に影響されているためである。平均期間を6月~11月とすると21.2 mg/Lとなり、佐渡と新潟の値の間に入ることから、Mixed Cellulose Estate メンブラン・フィルターからの抽出による本方法と、石英繊維フィルターに直接ろ過捕集する方法との間での測定値の差は大きなものではないと考えられる。

(4) 洗浄比

2011年から、利尻島において WINS-PM_{2.5}インパクターを通過した大気エアロゾルを石英繊維フィルターに捕集している。これより分析された大気中のTOT-EC濃度と沈着量データを用いて、洗浄比(scavenging ratio : SR)

$$SR = C_p / C_a \times \rho_a$$

を計算した。ここで C_p (mg/kg)は元素状炭素の降水中の混合比、 C_a (mg/m³)は大気中濃度、

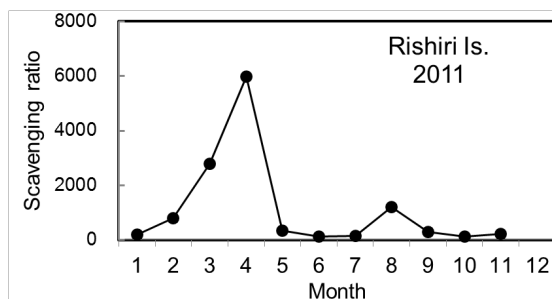


図3 2011年利尻島におけるTOT-ECの洗浄比(scavenging ratio)。ただし、バルク沈着データを全て降水沈着によるものと仮定して計算。

ρ_a は空気の密度1.17(kg/m³)である。

図3より、洗浄比は通常の月と比較して3-4月に10倍以上の極端な上昇となっている。すなわち、地表付近の大気中濃度と較べて、きわめて高い濃度の沈着が生じていることになり、雲底下でのwash-outではなく、上空の雲粒自体に含まれた元素状炭素粒子によるrain-outが沈着の主体であることを示す。SRは降水強度・種別や沈着物質の物性(水溶性、粒径)との関係で議論されることが多いが、図3にみられる利尻での極端な増減は、3-4月に元素状炭素を含んだ気団が上空に移流し、そこから降水が生じたとみるべきであろう。

(5) 他の分析法との測定値の比較

現在、元素状炭素の分析法は不活性ガス中での加熱で発生したCO₂濃度から有機炭素を、また含酸素ガスを導入後の発生CO₂から元素状炭素を定量し、さらにレーザー透過光の変化をモニターすることにより、不活性ガス中での加熱時に生じた有機物の炭化寄与分を含酸素ガス導入後の値から差し引く”熱-光学分析法”が主流である。しかし、1990年代末より前に発表された元素状炭素分析のデータの多くは光学的な補正手法を用いていない。そこで、本研究での測定データを過去の研究例と比較するため、熱-光学分析法以前に比較的多く使用されていた Cachier et al.(1989)の方法での分析値と比較した。Cachier et al.(1989)の方法は、純O₂気流中で340、2hrの加熱を行うことにより有機物を除去する分離法である。

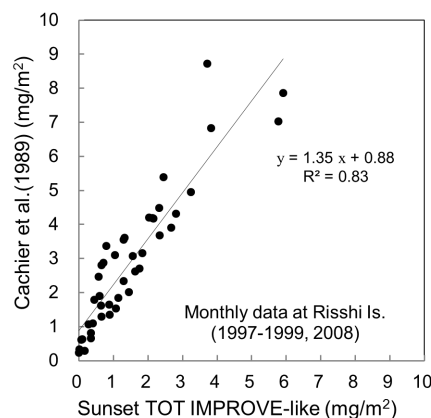


図4 利尻島での1997-1999年および2008年の沈着サンプルを用いた本研究(TOT IMPROVE-like EC)とCashier et al.(1989)の方法による分析値の比較。

図4に示すように、両方法での分析値の対応は良く、Cashier et al.(1989)の方法は本研究の分析値の1.35倍に相当することがわかる。

(6) 結論

酸性雨測定のサンプリング時に使用する

Mixed Cellulose Estate メンブラン・フィルターの保存ストックから、過去の元素状炭素濃度の地表面沈着量を復元する手法を開発した。

札幌での1993-2012年の年間沈着量の経年変化には、2000年代半ばまでの中国の産業化による汚染物質排出増加の影響は明確にはみられず、むしろシベリア森林火災のような不定期の大発生の影響を受けたとみられる年が複数年存在した。また、札幌と利尻島での沈着量差は少ないことから、都市域でのローカルな発生源の影響は小さく、上空での広域的な移流とそこからの降水の影響が支配的であることを示した。

現在、サンプルの分析がほぼ終了したところであり、その変動要因等の詳細な解析はこれからの課題であるが、これに加えて、長期間の沈着レコードと化学物質輸送モデルによる沈着量の計算値との比較を行っていく予定である。

(引用文献)

Ming, J. *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 343-1352 (2008).
佐藤啓市, 他, 鉄鋼環境基金助成研究成果報告, 11・12大気-200 (2014).
Cachier, H. et al., *Tellus*, 41B, 379-390 (1989).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0件)

〔学会発表〕(計 14件)

N. Kaneyasu, K. Matsumoto, T. Yamaguchi, M. Akiyama, I. Noguchi, N. Murao, S. Nishimoto, D. Funaki, S. Takaki, Deposition record of refractory carbon in Japan, 2014 International Aerosol Conference, 2014年8月31日, Busan (Korea).

兼保直樹, 松本潔, 山口高志, 秋山雅行, 野口泉, 村尾直人, 西本俊也, 船木大輔, 高木智史, 都市と遠隔域における耐熱性炭素粒子の長期沈着レコードの復元, 日本地球惑星科学連合2014年大会, 2014年5月1日, パシフィコ横浜(神奈川県).

N. Kaneyasu, M. Akiyama, I. Noguchi, T. Yamaguchi, K. Matsumoto, Long-term trend of refractory carbonaceous aerosols in the Eastern rim of the Asian continent – Atmospheric concentration and the retrieval of past deposition record, European Geophysical Union 2013 Assembly, 2013年4月6日, Vienna (Austria).

兼保直樹, 秋山雅行, 野口泉, 山口高志, 松本潔, 降水組成測定用バルク沈着濾過フィルターを用いた元素状炭素粒子沈着量の測定, 第18回大気化学討論会, 2012年11月6日, ホテルパーレンス小野(福岡県).

他10件

〔図書〕(計 1件)

兼保直樹(執筆分担), 朝倉書店, 地球と宇宙の化学事典第5章第13項「ブラックカーボン」, 2012, pp.193-194.

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

兼保 直樹 (KANEUASU, Naoki)
独立行政法人産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・上級主任研究員
研究者番号: 00356809

(2) 研究分担者

野口 泉 (NOGUCHI, Izumi)
地方独立行政法人北海道立総合研究機構・環境保全部・地球・大気環境グループ・研究主幹
研究者番号: 10442617

秋山 雅行 (AKIYAMA, Masayuki)
地方独立行政法人北海道立総合研究機構・環境保全部・化学物質グループ・研究主幹
研究者番号: 30442619

山口 高志 (YAMAGUCHI, Takashi)
地方独立行政法人北海道立総合研究機構・環境保全部・地球・大気環境グループ・研究主任
研究者番号: 90462316

松本 潔 (MATSUMOTO, Kiyoshi)
山梨大学・総合研究部・准教授
研究者番号: 60373049