

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：82405

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25340022

研究課題名(和文) 広域測定網における大気汚染測定フィルターの再利用による光学的黒色炭素粒子の測定

研究課題名(英文) Measurement of atmospheric optical black carbon by reuse of filters for air pollution monitoring in the wide area monitoring network

研究代表者

松本 利恵 (MATSUMOTO, Rie)

埼玉県環境科学国際センター・研究推進室・副室長

研究者番号：60415370

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：環境省と地方自治体の環境研究所で構成される広域観測網では、フィルターパック法による大気汚染物質の観測が行われている。このフィルターパック法で粒子測定に使用したPTFEフィルターを測定試料として再利用した大気中の黒色炭素濃度の測定が、近年開発された光学的測定法(積分球式光学的黒色炭素粒子測定法)により可能になった。

この光学的測定法と熱分離・光学補正法の比較を実施した。さらに全国18地点からPTFEフィルターを収集しBC濃度を測定した。全国のBCの地域的特徴や季節変動、及びフィルターパック法で測定した粒子濃度との関係を検討した。

研究成果の概要(英文)：Observations of air pollutants have been carried out by the filter pack method in the wide area monitoring network consisting of the Ministry of the Environment and institute for environmental studies of local government. Atmospheric optical black carbon concentrations came to be measured in recently developed optical measurement method (Integrating sphere type optical black carbon particle measurement method), and the PTFE filters used for particle monitoring in the filter pack method were reused as the measurement samples.

Comparisons of this optical measurement method and the thermal optical reflectance method were carried out. Atmospheric black carbon concentrations were measured by reusing the PTFE filters collected from 18 sites around the country. Regional characteristics, seasonal variation of black carbon and relationship of black carbon and particle concentration measured by filter pack method were examined.

研究分野：環境学

キーワード：黒色炭素粒子 フィルターパック法 光学的測定法 広域観測網

1. 研究開始当初の背景

(1) 黒色炭素粒子(ブラックカーボン、BC という)は、陽光を吸収し大気を暖めて温暖化を推進し、気候に影響を与える物質である。また、多孔性の微小粒子であり、有害な微量汚染物質を取り込んで長距離輸送されるため、その健康影響や森林への影響が懸念されている。

(2) 国内においては、BC を測定している全国的観測網は存在せず、多地点での同時観測の報告はほとんどない。BC(EC) を測定するには、石英繊維フィルターで捕集し、燃焼により CO₂ に変換して測定する方法(熱分離・光学補正法)が一般的である。この方法の場合、石英繊維フィルターの購入や新たな機材の設置、加えて多くの労力が必要となる。

(3) 環境省と地方自治体の環境研究所で構成されている広域観測網において、原則として1~2週間単位で通年のフィルターパック(FP)法によるガス状、粒子状の水溶性成分の大気濃度測定が長年継続して実施されている。FP法における粒子成分測定後のPTFEフィルターを再利用してBC濃度測定が可能な方法(積分球式光学的黒色炭素粒子測定法、積分球式光学法という)が村尾ら(2010)によって開発された。この方法を用いることで、既存の観測網を利用したBC濃度の全国調査が実施可能となった。

2. 研究の目的

(1) 熱分離・光学補正法との比較等により、積分球式光学法の精度を検証する。

(2) 既存の広域観測網において用いられているFP法の測定済みフィルターを全国から収集し、積分球式光学法により、全国のBCの地域的特徴および季節変動を明らかにする。

(3) nss-K⁺などの指標からBCの起源について、各地域および時期における発生源寄与を解析する。さらに、既存の、あるいは進行中の研究成果と合わせてその影響評価を試みる。

3. 研究の方法

(1)測定方法

FP法

FP法は欧州(EMEP)、北米(NADP、CAPMoN)および東アジア(EANET)における広域観測網で広く用いられている方法である(EANET(2013))。

捕集用フィルターは、1段目(F0)はPTFEフィルター、2段目(F1)はポリアミドフィルター、3段目(F2)、4段目(F3)は、セルロース製フィルターに、それぞれ6% K₂CO₃ + 2%グリセリン混合水溶液、5% H₃PO₄ + 2%グリセリン混合水溶液を含浸させたものを用いた。F0のPTFEフィルターで粒子状物質(Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺)を、F1

からF3でガス状物質(SO₂、HNO₃、HCl、NH₃)を捕集した。捕集後のフィルターは、F0、F1、F3フィルターは純水、F2フィルターは0.3%(v/v)H₂O₂水溶液で超音波抽出を行い、イオンクロマトグラフ法により測定した。

本研究で調査を実施した地点(後述)のほとんどがオープン型のニールフィルターフォルダーを用いて総浮遊粒子状物質(TSP)を測定している。ただし、天塩、摩周ではインパクト付ニールフィルターフォルダーを用いて微小粒子状物質(PM_{2.5})を、札幌でも全国調査のFP法とは別に並行測定している。

積分球式光学法

積分球式光学法は積分球を用いてフィルターの黒色度(吸光度)を測定し、事前に作成した検量線から捕集量を求める。

積分球内は、完全散乱の白体で覆われており、前方散乱及び後方散乱のすべての散乱光は最終的に検知器に到達することとなる。この結果、対照と試料を捕集したフィルターの差、すなわち光の減衰は試料による吸収と考えることができ、その差からフィルターの黒色度を測定することができる。1試料につき1分程度で測定できるため、熱分離・光学補正法に比べ省力化が可能である。

吸光度から濃度を求めるための検量線は、BC濃度は元素状炭素(EC)濃度と等しいとして、札幌(2010年1月~2011年12月)および利尻(2009年8月~12月)において、並行測定したFP法の水抽出後のPTFEフィルターの吸光度と、熱分離・光学補正法により測定した石英繊維フィルター上のECの捕集量の関係から作成した。

熱分離・光学補正法

熱分離・光学補正法では、異なる温度と分析雰囲気中で石英繊維フィルター上に捕集された試料から炭素成分を分離させることによってOCとECを分別して測定する(環境省マニュアル)。

(2)測定方法の検証

熱分離・光学補正法によるECの並行測定検量線は北海道の結果を基に作成しているため全国調査に適用可能かなど、積分球式光学法の精度を検証した。熱光学式炭素分析計を所有する札幌、加須、名古屋においてFP法の採取と並行して石英繊維フィルターで大気中の粒子状物質を採取し、熱分離・光学補正法によるECの分析を行った。

積分球式光学法用の試料は、札幌ではPM_{2.5}を、加須、名古屋はTSPを採取したPTFEフィルターを、それぞれ抽出操作した後に使用した。

熱分離・光学補正法用の試料採取は、各地点で実施可能な機材や人的負担の少ない方法とした。石英繊維フィルター(Pallflex 2500QAT-UP 47mm)を使用し、札幌ではPM_{2.5}、加須、名古屋ではTSPを採取した。採取に使

用した機器は、札幌はPM_{2.5}インパクト付、加須はオープン型のニールフィルターフォルダー、名古屋はSUPER SASS (Met One Instruments)であり、吸引流速はそれぞれ20.0 L/min、1.5-2.0 L/min、6.7 L/minである。使用した熱光学式炭素分析計は札幌、加須はDRI社製、名古屋はSunset Laboratory社製である。

TSPとPM_{2.5}試料中のEC濃度の比較

本研究の対象は、原則としてTSPである。しかし、一部PM_{2.5}が含まれたため、結果の比較を行うために、加須において、TSPとPM_{2.5}中のEC濃度の比較を石英繊維フィルター捕集、熱分離・光学補正法により実施した。

PM_{2.5}中のEC濃度の測定は、2015年5月に開始し、試料はPM_{2.5}インパクト付ニールフィルターフォルダーを用いて採取した。

抽出操作による濃度減少の確認

本研究の調査法には、イオン分析のための抽出操作が含まれる。抽出操作により剥離するBC量を確認するために、FP法のPTFEフィルター抽出液のイオン分析後の残液を石英繊維フィルターでろ過し、そのフィルターを乾燥機で105℃、3時間乾燥した後、熱分離・光学補正法によりEC濃度の分析を実施した。2015年7月27日～11月2日の14試料について行った。

(3)BC濃度の全国調査

広域観測網においてFP法で粒子濃度測定に用いられた水抽出後のPTFEフィルターを全国から収集し、積分球式光学法により測定した。

測定地点は、年度によって増減はあるが、延べ全国18地点(利尻、札幌2地点、天塩、母子里、摩周、加須、市原、佐倉、名古屋、射水、香北、隠岐、蟠竜湖、海南、大宰府、大里、辺戸岬)である。

なお、2015年度分については現在分析中である。

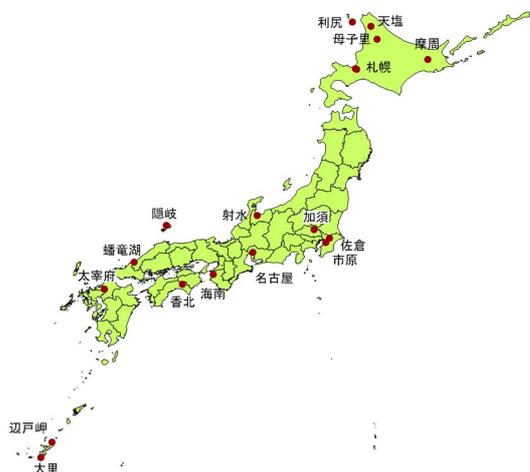


図1 調査地点

4. 研究成果

(1) 測定方法の検証

熱分離・光学補正法によるECの並行測定

2013年4月～2015年3月の結果を図2に示す。熱分離・光学補正法によるEC(x)と積分球式光学法によるBC(y)の回帰式を求めると札幌： $y = 1.03x$ ($n = 53$, $r = 0.86$)、加須： $y = 0.85x$ ($n = 54$, $r = 0.89$)、名古屋： $y = 0.63x$ ($n = 96$, $r = 0.83$)となった。濃度の増減に対しては有意な関係がみられた。

傾きが1より小さくなったのは抽出操作の影響も考えられた。また、名古屋においては採取方法が異なるなど、分析方法の違い以外の要因による誤差も考えられた。炭素分析法の関係で同一試料での比較ができないため、捕集時の誤差等を排除できない。熱分離・光学補正法を用いるPM_{2.5}成分分析の環境省マニュアルでは、二重測定を実施し、同一条件で採取した2つ以上の試料について同様に分析し、定量下限値以上の濃度対象物質について、両者の差が30%以下であることを確認することとされている。試料採取とともにニールフィルターフォルダーを使用し、炭素分析にDRI社製の機器で測定を行った札幌と加須のデータで関係を求めると $y = 0.90x$ ($n = 107$, $r = 0.89$)となり、この2地点については、おおむね $y = 1.3x$ と $y = 0.7x$ の範囲に収まった。

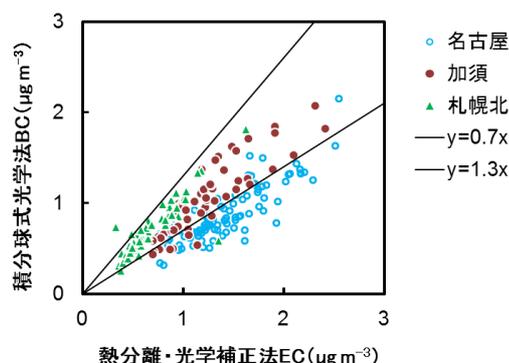


図2 熱分離・光学補正法によるEC濃度と積分球式光学法によるBC濃度の比較

TSPとPM_{2.5}試料中のEC濃度の比較

2015年5月～2016年2月の結果を月平均値で図3に示す。EC、Char-EC、Soot-ECのTSP/PM_{2.5}濃度比の平均はそれぞれ1.9、2.8、1.2となった。ECは粗大粒子中にも存在し、そのほとんどがChar-ECであった。

したがって、調査の目的によってTSPとPM_{2.5}のどちらの試料を対象とするか検討が必要である。本研究では、TSPを対象とすることでBCの総濃度が把握できる。

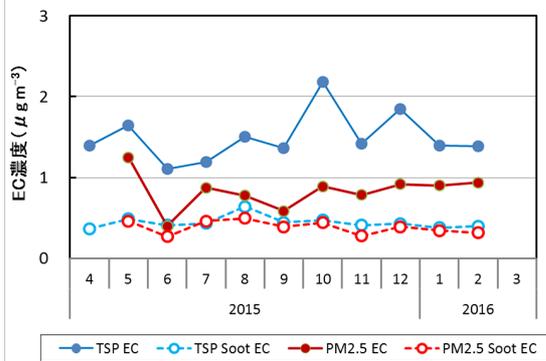


図3 TSPとPM_{2.5}試料中のEC濃度の比較

抽出操作による濃度減少の確認

分析結果は大気濃度に換算した。熱分離・光学補正法により並行測定した結果を大気濃度として比較した。EC、Char-EC、Soot-ECの抽出操作による減少割合(抽出液/大気濃度の比)の平均はそれぞれ0.15、0.01、0.43となった。抽出操作によってChar-ECはほとんど剥離せず、Soot-ECが剥離した。また、Soot-ECの剥離量は、Soot-ECの大気濃度には関係なく、OCやChar-ECの大気濃度が増加すると多くなる傾向が見られた。したがって、ECの組成により剥離量が変化する可能性がある。ただし、Char-ECが増加するとECに占めるSoot-ECの割合は相対的に小さくなる。

なお、後述のBC濃度の全国調査については、現時点では抽出操作による減少量などの補正は実施していない。

(2)BC濃度の全国調査

各調査地点のBC濃度の2012年4月～2015年3月の平均値を、粒子状nss-SO₄²⁻、nss-K⁺の濃度も併せて図4に示す。越境汚染の影響が大きいとされるnss-SO₄²⁻濃度が西側の地点ほど高濃度となる傾向を示したのに対し、BC濃度は、都市部またはその近郊で高濃度を示し、調査地点周辺の発生源の影響が大きかった。バイオマス燃焼の指標とされるnss-K⁺は、nss-SO₄²⁻ほどはつきりしていないが西側の地点ほど高濃度となる傾向がみられ、さらに調査地点周辺の発生源の影響も加わっていると考えられる。

経月変化をみると、関東地方の3地点で、秋～初冬に特異的に高濃度になった。関東地方はこの時期、降水量が少なく大気安定する気象条件化にあり、さらに稲刈りなど農作業にともなうバイオマス燃焼が多く行われることが原因と考えられた。

BC濃度とFP法で測定した粒子状物質の月平均値を用いて各地点の相関係数を求めた(表1)。北海道と沖縄で有意になる項目が多かった。また項目では、NO₃⁻、nss-K⁺と有意な関係となる地点が多かった。

今後、2015年度の結果を加えて解析を進めていく予定である。

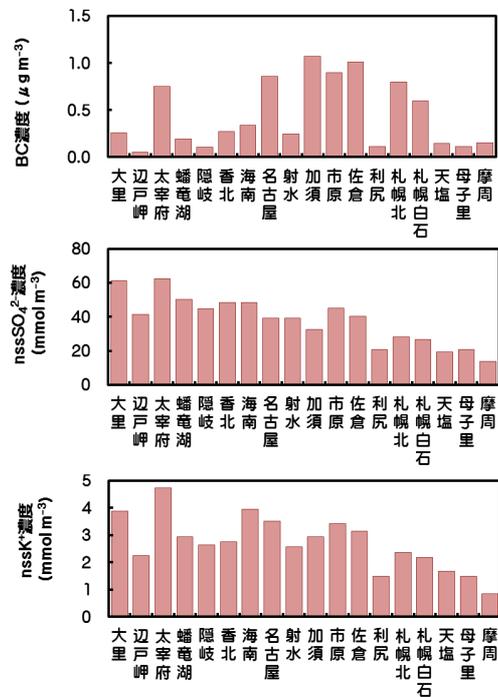


図4 調査地点の平均濃度 (2012年4月～2015年3月)

表1 BCとFP法で測定した粒子成分の関係

	nss SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	nss K ⁺	nss Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺
利尻	0.21	0.76	0.68	0.69	0.85	0.57	0.71	0.40
母里	0.45	0.65	0.48	0.62	0.61	0.30	0.61	0.32
札幌北	-0.10	0.66	0.62	0.44	0.48	-0.26	0.30	0.54
札幌白石	-0.28	0.38	0.43	0.23	-0.02	-0.46	-0.14	0.35
加須	-0.13	0.27	0.59	-0.03	0.49	0.14	0.00	0.25
市原	-0.50	0.06	0.35	0.08	-0.14	0.11	-0.05	-0.07
佐倉	-0.57	0.37	0.23	-0.36	-0.03	-0.18	-0.43	-0.05
射水	0.34	-0.03	-0.07	0.25	0.30	0.15	0.25	0.23
名古屋	-0.07	0.16	0.19	-0.11	0.36	0.09	0.11	0.15
海南	0.13	0.38	0.14	0.16	0.18	0.09	0.24	0.27
隠岐	0.28	0.49	-0.16	-0.15	0.47	0.21	-0.14	0.56
幡豆湖	0.32	0.53	-0.12	-0.13	0.60	0.58	0.02	0.48
香北	0.13	0.35	-0.19	0.05	0.25	0.08	0.25	0.25
大宰府	-0.28	-0.23	-0.21	-0.27	-0.27	-0.43	-0.46	-0.15
辺戸岬	0.50	0.44	-0.23	-0.19	0.52	0.44	-0.14	0.56
大里	0.77	0.69	0.06	0.27	0.78	0.64	0.39	0.72

■ 1%有意水準で有意
 ■ 5%有意水準で有意

<引用文献>

村尾直人、松田和秀ら、文部科学省研究費補助金 新学術領域研究 東アジアにおけるエアロゾルの植物・人間系へのインパクト 平成21年度研究成果報告書、2010、87-94。

Network Center for EANET, Technical Manual for Air Concentration Monitoring in East Asia, 2013, 84-97. (<http://www.eanet.asia/product/manual/techacm.pdf>)

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(サーマルオプティカル・リフレクタンス法)第

2 版」。(<http://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual/manual-4.pdf>)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 5 件)

松本 利恵 他、光学的方法によるブラックカーボン粒子濃度の全国調査(1) - 粒子中のブラックカーボンとカリウムイオン濃度の関係 -、第54回大気環境学会年会、H25. 9. 18、朱鷺メッセ(新潟県・新潟市)

村尾 直人 他、大気汚染フィルターを再利用した黒色炭素エアロゾルの測定、第54回大気環境学会年会(招待講演)、H25. 9. 18、朱鷺メッセ(新潟県・新潟市)

松本 利恵 他、光学的方法によるブラックカーボン粒子濃度の全国調査(2)、第55回大気環境学会年会、H26. 9. 17、愛媛大学(愛媛県・松山市)

松本 利恵 他、埼玉県加須市におけるブラックカーボンの挙動、第55回大気環境学会年会、H26. 9. 17、愛媛大学(愛媛県・松山市)

松本 利恵 他、光学的方法によるブラックカーボン粒子濃度の全国調査(3)、第56回大気環境学会年会、H27. 9. 16、早稲田大学(東京都・新宿区)

6. 研究組織

(1)研究代表者

松本 利恵 (MATSUMOTO, Rie)

埼玉県環境科学国際センター・大気環境担当・担当部長

研究者番号：60415370

(2)研究分担者

村尾 直人 (MURAO, Naoto)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00190869

野口 泉 (NOGUCHI, Izumi)

地方独立行政法人北海道立総合研究機構・環境地質研究本部 環境科学研究センター・研究主幹

研究者番号：10442617

(3)研究協力者

札幌市衛生研究所

千葉県環境研究センター

富山県環境科学センター

名古屋市環境科学調査センター

和歌山県環境衛生研究センター

高知県環境研究センター

高知県環境研究センター

島根県保健環境科学研究所

福岡県保健環境研究所

沖縄県衛生環境研究所