

研究種目：基盤研究 (B)
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18310012
 研究課題名 (和文) 分子・同位体組成に基づくバイオマス燃焼由来炭素系物質の
 時空間分布変動の解析
 研究課題名 (英文) Temporal and spatial distribution of carbonaceous material from
 biomass burning based on their molecular and isotopic compositions
 研究代表者
 熊田 英峰 (KUMATA HIDETOSHI)
 東京薬科大学・生命科学部・助教
 研究者番号：60318194

研究成果の概要：

エアロゾル中 BC の分離精製方法 (CT0375_{24hrs}) を確立した。同法で分離された BC の ¹⁴C 年代は、BC と同一のメカニズムで生成される不活性炭素種である PAH の分子レベル ¹⁴C 年代と一致した。沖縄辺戸岬で風送ダストイベント時のエアロゾル中 BC で、高い ¹⁴C シグナルが観測され、大陸から輸送される BC のかなりの部分 (~35%) をバイオマス炭素が占めることが明らかとなった。堆積物中の BC は燃焼に由来する soot-BC と地質過程に由来する GBC からなり、これらを ¹³C によって定量的に区別するための手法を提案した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	8,400,000	0	8,400,000
2007年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2008年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
年度			
年度			
総計	15,600,000	2,160,000	17,760,000

研究分野：環境動態解析

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：バイオマス燃焼, ブラックカーボン, 不活性炭素種, 放射性炭素, 炭素埋没量

1. 研究開始当初の背景

放射性炭素

放射性炭素 (¹⁴C) は、成層圏上部で宇宙線によって生成され、約 5730 年の半減期をもつ核種である。加速器質量分析計 (AMS) による ¹⁴C 測定技術は、近年飛躍的に進歩し、環境中に存在する極微量の有機分子や炭素粒子の ¹⁴C 測定が可能となった。このような最新の測定技術が環境化学分野へ貢献できる課題として、燃焼過程で生成する炭素系

化学物質の起源識別が挙げられよう。化石燃料の燃焼に由来する炭素系化学物質には ¹⁴C が含まれないのに対し ($\Delta^{14}\text{C} = \text{fossil} = -1000 \text{ ‰}$)、現世のバイオマス燃焼由来の炭素系物質はバイオマスが炭素固定した際の大気中 ¹⁴C 濃度を反映するため、燃焼生成粒子やそれに含まれる炭素系化学物質の ¹⁴C を測定することによって、それぞれに個別の時間情報を獲得、すなわち化石燃料燃焼とバイオマス燃焼の相対的な寄与を識別できる。

燃焼生成炭素系物質

有機物の燃焼過程では、燃料が脱水素を伴う熱分解反応によって低級不飽和炭化水素→ベンゼン環が生成される。これが多環化して多環芳香族炭化水素 (PAHs) が、さらに高分子化して nm オーダーの炭素質の核が形成される。後者は、芳香族性を有する高度の結晶構造を持ち、元素状炭素、煤状炭素あるいは黒色炭素 (ブラックカーボン=BC) と呼ばれる。燃料を構成する高分子有機物の熱分解生成物の一部は、燃焼せずに燃焼生成粒子中に取り込まれて大気中へ放出されるので、燃焼生成粒子に含まれる有機化合物は、燃料の組成情報を有する。バイオマス燃焼では多くの場合、樹木や草本類が燃料となる。植物体を構成するセルロースやリグニンの熱分解によって生成するレボグルコサン、リグニンフェノール類、針葉樹樹脂の熱変性物であるレジン酸類などは、燃料の識別に役立つ、バイオマス燃焼由来分子マーカーと位置づけられる (文献-1)。

地球化学的、環境化学的意義

PAHs や BC は構造安定性が高く、生物による利用可能性は限られる。このような生物学的に不活性な炭素種 (以下, inert-C) の生成は、地球表層環境の生物圏における炭素サイクルからの「除去」を意味する。近年の気候変動や人間活動域の拡大は、バイオマス燃焼 (森林/草原火災) の頻度や規模を世界的に増大させている。また、現在国内で廃棄される、農業廃棄物や下水汚泥などのバイオマス系物質は、重量ベースで化石燃料の輸入量の 1 割に相当する (文献-2)。これらのバイオマス炭素資源は、カーボンニュートラルなエネルギー源として地球温暖対策の観点から注目されており、今後使用量の増加が見込まれる。これらはいずれも、バイオマス燃焼で生成される inert-C の量を世界的規模で増大させていく要因となる。今後、バイオマス燃焼由来の inert-C による炭素「埋没」量を正確に把握する事は、グローバルな炭素循環の理解や気候変動予測において、きわめて重要な意味を持つようになる。熊田・内田はその最新の研究成果で、都市大気エアロゾル粒子に含まれる PAHs の分子レベル ^{14}C 測定に成功、バイオマス燃焼の寄与率が約 17~40%程度と、エネルギー供給割合におけるバイオマス/化石燃料比 (~2%) に比べて著しく高い事を見いだした (文献-3: 投稿中)。この結果は、バイオマス燃焼における inert-C の排出係数が著しく高く、排出源として極めて重要である事を示唆している。

2. 研究の目的

本研究の目的は、環境中に存在する様々な燃焼生成炭素系物質について濃度測定や極

微量 AMS ^{14}C 分析法を行うことにより、バイオマス燃焼によって生成する inert-C の時空間変動を明らかにすることである。その具体的なアプローチとして、以下の 2 点の解明を目指す。

1. 都市近郊および山岳域で大気エアロゾル試料 (TSP) を採取し、ブラックカーボンの ^{14}C および、バイオマス燃焼由来分子マーカー類濃度の変動を高時間分解能で捉え、現在の大気環境における、バイオマス燃焼由来 inert-C の分布・動態を解明する。

2. 都市近郊、山岳域および外洋海域で柱状堆積試料を採取し、PAHs、ブラックカーボンおよびバイオマス燃焼由来分子マーカー類の濃度・同位体組成の鉛直分布を明らかとし、バイオマス燃焼由来 inert-C の降下フラックスの時系列変化を再現する。

1. Simoneit, B. R. T., " Biomass burning - a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion" *Appl. Geochem.*, 17, (2002) 129-162.
2. 燃料電池活用戦略検討会報告書, 環境省地球環境局, 2003年3月; <http://www.env.go.jp/earth/hokokusho.html>
3. Kumata, H., Uchida, M., Sakuma, E., Uchida, T., Fujiwara, K., Tsuzuki, M., Yoneda, M., Shibata, Y. Compound class specific ^{14}C analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with PM₁₀ and PM_{1.1} aerosols from residential areas of suburban Tokyo, *Environ. Sci. Technol.*, 40 3474-3480, (2006)

3. 研究の方法

(1) エアロゾル試料の採取

エアロゾル試料 (TSP) は都市近郊 (東京薬科大学キャンパス: 東京都八王子市) で、2006年4月~2007年12月の期間に都市大気エアロゾル試料 (TSP) を合計 134 試料、山岳域 (岐阜大学流域圏科学研究センター高山試験地) において、山岳大気エアロゾル試料 (TSP) を 2006年5月~11月の期間に合計 57 試料採取した。エアロゾル試料は、毎分 1000L の吸引速度での空気力学 100%カットオフ径が 10 μm のインレットを装着したハイボリウムエアサンプラーを用い、予め 750 $^{\circ}\text{C}$ で加熱して有機物を除去した石英繊維フィルターに採取した。

(2) 堆積物試料の採取

バイオマス燃焼由来炭素系物質の外洋~縁辺海における大気降下フラックスの時系列変化を解析するための試料として、海洋地球研究船「みらい」に乗船し (MR06-04 レグ

2航海)、チャクチーベering海においてマルチプルコアラーを用いたサンプリングを行い、海洋底の表層コア堆積物試料を採取した。

(3) 環境試料中 BC の分離・精製

エアロゾル試料及び堆積物試料中に存在するブラックカーボンの分離、精製方法は既存の手法を応用する。BC の同位体分析までを視野に入れた場合、有機物を炭化させずに完全に取り除く事が必要となる。現在、海底堆積物試料などに広く適用されている BC 分離手法は、Gustafsson らの開発した CT0375 法である。この手法では、試料中の炭酸塩を塩酸酸性条件化で除去した後、空気気流下で試料を加熱し 375 度で有機物を酸化・除去する。CT0375 法で得られる BC の定量値の信頼性については、これまでに国際比較がなされ、十分に議論されている。しかし BC の炭素同位体比測定の精度についてはまだ検討されていない。そこで本研究では BC の安定炭素同位体比の測定精度の検討も行うこととした。

淡水湖沼の堆積物などで有機物量が多い場合には、有機物の炭化がおきて BC 分析を妨害する可能性がある。これを回避する手段として、CT0375 による加熱酸化を行う前段階の処理としてフッ酸によるケイ素化合物の分解除去、トリフルオロ酢酸による有機物の加水分解除去などの有効性を検討した。

4. 研究成果

(1) BC 分離・精製方法

BC 代替試料としてアセチレンカーボンブラック、グラファイト粉末を、天然有機物代替試料としてフミン酸、n-オクタコサン、リグニン、セルロース等を用いて加熱酸化による有機物除去の条件を検討した結果、375°C、200mL/分の空気気流下で 24 時間加熱することで天然有機物を除去し、BC を 90%以上の回収率で分離できることがわかった。

この方法を環境標準試料 NIST SRM1649a および 1941a に適用し、BC 濃度、BC/TOC 比共に既報値と誤差の範囲内で一致することを確認できた。BC 測定方法を国際比較した最近の研究では、BC/TOC 比が一定範囲内に収まることをもって「信頼できそうな」結果としている。

本研究で用いた前処理方法で国際比較の可能な BC 濃度を得ることに成功したと言える。この方法を CT0375_{24hrs} 法とした。

他方、BC の $\delta^{13}\text{C}$ は、1649a で $-24.60 \pm 0.16\text{‰}$ ($\Delta = +1.85\text{‰}$)、1941a で $-26.28 \pm 0.08\text{‰}$ ($\Delta = -1.13\text{‰}$) とどちらの試料でも既報値と一致しなかった。

Currie らは、 $\delta^{13}\text{C}$ -BC の測定機関ごとのバラツキが極めて大きいため平均値を出すことができないとしているが、本研究で得ら

れた $\delta^{13}\text{C}$ -BC と既報との差が同位体比測定上の誤差や、加熱酸化時の炭化による可能性も現時点では排除できていない。したがって同位体的に信頼できる測定結果を得るためには今後より詳細な検討が必要である。

(2) CT0375_{24hrs} 法のバリデーション

BC 分析の最大の障害は、有機物の熱分解除去の過程で、非燃焼由来 (= 生物由来) 有機物が炭化することである。この場合、「BC」画分の $\Delta^{14}\text{C}$ 値は「混入」したバイオマス炭素の量に応じて高い値を示す。一方、PAHs 分子レベルもしくは化合物群レベル ^{14}C 測定の実験では、加熱分解のプロセスを含まないため、このようなエラーは起こりえない。これらの炭素種は同一の不完全燃焼プロセスで精製されるので、石油成分のインプットを無視できる環境マトリクス中に含まれる PAH と BC は、ほぼ同じ「 ^{14}C 年代」を示すと期待される。

東京都郊外の都市大気エアロゾル試料 (TSP) に含まれる PAHs と BC それぞれについて、AMS による ^{14}C 測定を行ったところ、両者の「 ^{14}C 年代」がほぼ同じであることが確認できた。これにより、CT0375_{24hrs} 法によってエアロゾル試料から分離した BC の同位体シグナルは「炭化」の影響を受けていないことが確認できた。

(3) 高緯度海域 (チャクチーベering海) 堆積物試料の分析

地球海洋研究船みらい MR06-04leg2 航海で採取したチャクチーベering海の表層堆積物試料に含まれる BC の濃度と安定炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) および PAHs 濃度、嫌気性土壌細菌膜脂質由来バイオマーカー組成 (BIT index) を測定した。 $\delta^{13}\text{C}$ -BC、PAH/BC 比および BIT-index の測定結果に基づいて、高緯度海域堆積物における BC の平面分布を燃焼由来の soot-BC と地質過程由来の GBC とに分けて把握するための手法を提案できた。堆積年代の測定が終了していないため、降下フラックスを算出するにはいたらなかった。

(4) BC 起源推定方法の検証

堆積物に共存する、地質性グラファイト (GBC) と燃焼由来の BC (soot-BC)、2 種類の不活性炭素種 (inert-C) の識別について、初年度に採取したチャクチ海の表層堆積物を用いて検討した。堆積物中の碎屑性粒子 (>63 μm 画分) を①HCl および②HF 可溶成分除去、③トリフルオロ酢酸による加水分解、④CT0375_{24hrs} 法による有機物の加熱酸化除去を行い、各処理における CN 濃度と安定炭素同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) を測定した。従来法 (①+④) と、①+②+④および①+②+③+④の処理をした場合の測定結果を比較すると、③を組み込んだ場合でもっとも C/N 比が高かつ

た. inert-C は高い C/N 比をもつことから, 加水分解によって含 N 高分子成分が除去され, BC 精製度があがったと解釈された. また碎屑性粒子画分には燃焼生成粒子 (= 2 次粒子) は含まれないので, 上記前処理を適用して測定した inert-C の $\delta^{13}\text{C}$ は GBC のエンドメンバーを示すものと解釈された.

(5) 環境試料の分析

沖縄辺戸岬で採取したエアロゾル中 BC, OC の濃度と放射性炭素 (^{14}C) を測定した. OC, BC への現代炭素の寄与 (pMC) はそれぞれ 56~90, 34~68%であった. このうち, 大陸からの風送ダストの影響化にある試料の pMC は OC で 56~60, BC で 34~37%で, 大陸から輸送される inert-C のかなりの部分をバイオマス燃焼起源 inert-C が占める事が明らかとなった. またこの結果は, 済州島でのバイオマス燃焼指標成分および PAHs の分子組成の解析結果とも調和的である. この成果は論文にまとめて *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 誌に投稿中である.

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)

[雑誌論文] (計 7 件)

1. Uchida, M., Kumata, H., Koike, Y., Suzuki, M., Matsuda, A., Tsuzuki, M., Uchida, T., Fujiwara, K., Shibata, Y., Radiocarbon-based source apportionment of incomplete combustion products (PAHs, BC) in PM_{10} aerosols from residential area of suburban Tokyo, In "*Persistent Organic Pollutants (POPs) Research in Asia*", Masatoshi Morita ed., 219-225, (2008).
2. 熊田英峰, 内田昌男, 最終氷期・最終退氷期のブラックカーボンと PAH の堆積履歴, *月刊地球*, 30, 198-204, (2008)
3. 内田昌男, 内田雅己, 熊田英峰, 高橋善幸, 大塚俊之, 内海真生, 近藤美由紀, 中坪孝之, 柴田康行, 気候変動と高緯度北極土壌圏-土壌有機炭素リザーバーへの温暖化影響-, *月刊地球*, 30, 216-229, (2008)
4. Lee, J. Y., Kim, Y. P., Kaneyasu, N., Kumata, H., Kang, C.-H. Particulate PAHs levels at Mt. Halla site in Jeju Island, Korea: Regional background

levels in northeast Asia. *Atmospheric Research*, 90(1), 91-98, (2008)

5. Murakami, M., Yamada, J., Kumata, H., Takada, H. Sorptive Behavior of Nitro-PAHs in Street Runoff and Their Potential as Indicators of Diesel Vehicle Exhaust Particles. *Environ. Sci. Technol.*, 42(4), 1144-1150, (2008)
6. 熊田英峰, 兼保直樹, C.-H. Kang, 後藤優, 内田達也, 都筑幹夫, 藤原祺多夫, 韓国済州島ハルラ山における燃焼起源分子マーカの季節変動, *地球化学*, 41, 135-143, (2007)
7. Kaneyasu, N., Igarashi, Y., Sawa, Y., Takahashi, H., Takada, H., Kumata, H., Holler, R. Chemical and optical properties of 2003 Siberian forest fire smoke observed at the summit of Mt. Fuji, *Japan. J. Geophys. Res.*, [Atmospheres], 112, D13214/1-D13214/10, (2007).

[学会発表] (計 23 件)

1. 熊田英峰, 岩本弘, 青木元秀, 内田昌男, 藤原祺多夫, Chukuchi-Bering 海堆積物中の"ブラックカーボン (BC)"の起源, 立教大学, 第 12 回みらいシンポジウム (Blue Earth '09), 2009/0312-13
2. Arakaki, T., Handa, D., Nakajima, H., Kumata, H., Suzuki, M., Shibata, Y., Uchida, M., Radiocarbon Analysis of Elemental Carbon and Total Organic Carbon in Atmospheric Aerosols Collected at Cape Hedo, Okinawa, Japan, AGU Fall Meeting, San Francisco, USA, 2008/12/15-19
3. Handa, D., Nakajima, H., Arakaki, T., Kumata, H., Shibata, Y., Uchida, M., Radiocarbon analysis of elemental carbon in PM_{10} aerosols at Cape Hedo, Okinawa, Japan, during a long range transport event from East Asian countries, AMS11 (11th International Symposium on Accelerated Mass Spectrometry), Rome, Italy, 2008/09/14-19
4. 熊田英峰, 内田昌男, 小崎沙織, 青木元秀, 藤原祺多夫, 陸棚域堆積物中の

ブラックカーボンの起源識別, 地球化学学会年会, 東京大学, 2008/09/17-19

5. 熊田英峰, 内田昌男, 小崎沙織, 藤原祺多夫, チャクチ~ベーリング海表層堆積物中のブラックカーボンの分布と安定同位体的特徴, 第11回みらいシンポジウム (Blue Earth '08), 横浜市大, 2008/03/13-14
6. 熊田英峰, 小崎沙織, 内田昌男, 藤原祺多夫, MR06-04leg2で採取したチャクチ~ベーリング海表層堆積物中の燃焼生成炭素系物質の分布: 堆積物試料中BCの分離条件の最適化, 地球化学学会年会, 岡山大, 2007/9/19-21
7. 小池庸代, 熊田英峰, 内田達也, 都筑幹夫, 藤原祺多夫, 地球化学学会年会, 岡山大, 2007/9/19-21
8. 森美佳, 熊田英峰, 内田達也, 都筑幹夫, 藤原祺多夫, タイヤ摩耗粉塵指標としての樹脂酸: 都市環境中の粒子状物質およびPAHの起源推定の試み, 地球化学学会年会, 岡山大, 2007/9/19-21
9. Uchida, M., Koike, Y., Kumata, H., Nakata, H., Tsuzuki, M., Uchida, T., Fujiwara, K., Shibata, Y. Source apportioning and molecular characterization of incomplete combustion products in PM_{1.1} and PM₁₀ aerosols from residential areas of suburban Tokyo using natural abundance radiocarbon, 27th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN 2007), Tokyo, Japan, 2007/9/3-7
10. Kumata, H., Mori, M., Takamiya, S., Tsuzuki, M., Uchida, T., Fujiwara, K., Evaluation of the utility of resin acids as molecular markers for tire debris, 234th American Chemical Society National Meeting, Boston, MA, USA, 2007/8/19-23
11. Kumata, H., Kaneyasu, N., Kang, C.-H., Goto, Y., Tsuzuki, M., Uchida, T., Fujiwara, K., Evidences for wide influences of incomplete combustion products from biomass burning in East Asia region: A case study of PM_{2.5} aerosols at Mt. Halla, Jeju Island, Korea, 234th American Chemical Society National Meeting, Boston, MA, USA, 2007/8/19-23
12. Uchida, M., Kumata, H., Kondo, M., Shibata, Y., ¹³C and ¹⁴C isotopic signatures of plant derived organic molecule in forest fine aerosol: Implication for a proxy for photosynthetic carbon isotopic discrimination at ecosystem-scale, 234th American Chemical Society National Meeting, Boston, MA, USA, 2007/8/19-23
13. Kumata, H., Kaneyasu, N., Kang, C.-H., Goto, Y., Tsuzuki, M., Uchida, T., Fujiwara, K., Intense signals of biomass burning in fine particulate mountain aerosols at Jeju, Korea, 21th International Symposium for Polycyclic Aromatic Compounds, Trondheim, Norway, 2007/8/5-10
14. Koike, Y., Kumata, H., Uchida, M., Nakata, H., Tsuzuki, M., Uchida, T., Fujiwara, K., Molecular and isotopic characterization of incomplete combustion products in PM₁₀ aerosols from residential areas of suburban Tokyo, 21th International Symposium for Polycyclic Aromatic Compounds, Trondheim, Norway, 2007/8/5-10
15. Mori, M., Kumata, H., Takamiya, S., Tsuzuki, M., Fujiwara, K., Uchida, T., Resin acids as molecular markers for tire debris and tire derived PAHs in the urban environment, 21th International Symposium for Polycyclic Aromatic Compounds, Trondheim, Norway, 2007/8/5-10
16. Kumata, H., Kaneyasu, N., Kang, C.-H., Goto, Y., Uchida, T., Tsuzuki, M., Seasonal variation of PAH and molecular markers for biomass burning in fine particulate mountain aerosol at Jeju, Korea, 日本地球惑星科学連合2007年大会, 幕張, 2007/5/19-24
17. 熊田英峰, 内田昌男, 下北半島沖海底コアに記録された最終氷期以降の大規模森林火災の履歴-バイオマス燃焼由来有機化合物による検証-, ブルーアースシンポジウム07, 2007/3, 横浜
18. 後藤優, 熊田英峰, 兼保直樹, Kang Chang-Hee, 都筑幹夫, 内田達也, 韓国

Cheju 島における PM_{2.5} エアロゾル中多環芳香族炭化水素及びバイオマス燃焼由来指標成分の季節変化, 日本地球化学会第 53 年会, 2006/9, 東京

19. 森美佳, 熊田英峰, 高宮渉平, 都筑幹夫, 内田達也, 樹脂酸のタイヤ摩耗粉塵指標としての有用性の評価, 日本地球化学会第 53 年会, 2006/9, 東京
20. 森美佳, 熊田英峰, 都筑幹夫, 内田達也, 都市環境中のタイヤ摩耗粉塵由来のレジジン酸の分析, 日本分析化学会第 55 年会, 2006/9, 大阪
21. 小池康代, 熊田英峰, 都筑幹夫, 内田達也, 分子マーカー及び同位体組成の解析によるバイオマス燃焼の影響評価, 日本分析化学会第 55 年会, 2006/9, 大阪
22. 後藤優, 熊田英峰, 内田達也, 都筑幹夫, 大気および底質試料に含まれるバイオマス燃焼指標化合物の分析, 日本分析化学会第 55 年会, 2006/9, 大阪
23. 小池庸代, 熊田英峰, 内田達也, 都筑幹夫, 都市大気エアロゾル中の飽和脂肪族炭化水素の発生源の推定, 第 29 回分析化学若手交流会, 2006/6, 東京

6. 研究組織

(1) 研究代表者

熊田 英峰 (KUMATA HIDETOSHI)
東京薬科大学・生命科学部・助教
研究者番号: 60318194

(2) 研究分担者

内田 昌男 (UCHIDA MASAO)
独立行政法人国立環境研究所・化学環境研究領域・研究員
研究者番号: 50344289