

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21310017

研究課題名（和文）西部北太平洋域における炭素同位体観測による黒色炭素粒子の
発生源寄与・広域分布評価研究課題名（英文）Evaluation of source contribution and horizontal distribution of black
carbon aerosols in the NW Pacific region using carbon isotopes

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・主任研究員

研究者番号：00356809

研究成果の概要（和文）：長距離輸送される大気エアロゾル濃度が比較的高い長崎県五島列島福江島、沖縄辺戸岬、より広域的なアジア性気団の影響を反映すると考えられる小笠原父島において、PM_{2.5}分級のエアロゾルを2009年秋より2012年3月まで捕集した。福江島の黒色炭素中の $\delta^{13}\text{C}$ は、夏季には -26.0% 以下と自動車排気ガスのフィンガープリントの領域に入ったものが多いが、秋季・冬季・春季にはより重くなり、石炭源およびC4植物の燃焼の影響を示す結果が得られた。他地点については現在も分析が進行中である。

研究成果の概要（英文）：PM_{2.5} aerosols have been collected at Fukue Is., Cape Hedo of Okinawa Is., and Chi-chi jima Is. to identify the relative source contribution of black carbon since 2009 autumn. Carbon isotope analysis for one-week averaged aerosol sample showed that $\delta^{13}\text{C}$ in the black carbon collected at Fukue decreased below -26.0% in summer but increased in autumn, winter and spring, suggesting that contribution of motor vehicle exhaust is high in summer and that of combustion from coal and C4 plant is high in the rest of the year. The analysis of Cape Hedo and Chi-chi jima Is. is still underway.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	7,300,000	2,190,000	9,490,000
2010年度	3,700,000	1,110,000	4,810,000
2011年度	3,300,000	990,000	4,290,000
総計	14,300,000	4,290,000	18,590,000

研究分野：環境動態解析

科研費の分科・細目：基盤研究(B)

キーワード：環境変動、環境分析、大気現象、大気エアロゾル、黒色炭素粒子、炭素同位体、長距離輸送

1. 研究開始当初の背景

アジア大陸からわが国を含む北西太平洋域に輸送される大気エアロゾル(大気中に長期間漂う微粒子)のうち注目される成分は、量的に多い硫酸(硫酸塩)とともに、強力な光吸収物質である黒色炭素粒子(black carbon, BC)である。黒色炭素は、日常用語では“煤”であることからわかるように、燃料物質の不完

全燃焼によって生成される微粒子であり、発生源としてはディーゼル排気・石炭燃焼・バイオマス燃焼(森林火災を含む)などがある。これまで、大気中で捕集された黒色炭素の発生源を分別する方法が数々試みられてきた。しかしながら、石炭燃焼と自動車排気(=石油)起源の黒色炭素を区別する明確な指標はなく、SO₂の酸化生成物である硫酸塩の量によ

り区別するなど曖昧な方法に頼るほかなかった。ところが、最近、炭素安定同位体 ^{13}C の比 $\delta^{13}\text{C}$ を用いて、中国産の石炭燃焼から発生する黒色炭素と国内の自動車排気起源の黒色炭素を判別できる可能性が示唆された。また、加速器質量分析により、黒色炭素中の放射性同位体 ^{14}C について、非常に古いため ^{14}C をほとんど含まない化石燃料の燃焼によるものと、 ^{14}C を多く含むバイオマス由来のものを分別することが可能となってきた。

2. 研究の目的

大都市の影響を継続的に受けにくいバックグラウンド地域の地上観測点において、エアロゾル中の黒色炭素粒子を捕集し、取得した大気サンプルから分析した $\delta^{13}\text{C}$ および ^{14}C の変動、他大気微量成分との相関、およびラドン(Rn:陸起源気塊の指標)の連続観測データを併せて、黒色炭素の発生源を石炭燃焼起源、自動車排気起源、およびバイオマス燃焼起源に分別する。さらに、得られた観測結果を用いて黒色炭素の発生源別の排出インベントリ(Regional Emission inventory in Asia: REAS)の改善を目指す。

3. 研究の方法

わが国の都市大気汚染の影響を比較的受けにくいと考えられる遠隔地の離島部である、長崎県五島列島福江島、沖縄辺戸岬、小笠原父島や富士山頂などにおいて、 $\text{PM}_{2.5}$ 分級した微小粒子領域のエアロゾル中の黒色炭素濃度を光吸収により測定(Magee AE-30)、さらに石英繊維フィルター(Pallflex 2500QAT-UP)に捕集して、その炭素同位体を分析する。

^{14}C および ^{13}C の測定は、二次生成成分の寄与もある有機成分を考慮から外すため、BCについて実施した。これは発生源指標としての使用を想定してのことである。また、有機炭素(OC)分離中の炭化問題を避けるため、酸素中での酸化分離方式とした。

^{13}C に対しては、サンプル済みフィルター片を酸素気流中 340°C で2時間加熱(Cachier et al. 1985)し有機分を酸化分解・除去する。さらに1NのHClを0.5 mL滴下して炭酸塩を除去・乾燥後させた。これを、MgO触媒を充填した循環炉内で酸素中 850°C で燃焼させ、発生した CO_2 を1Lのガラスフラスコに採取する。 CO_2 中の炭素安定同位体 ^{13}C の分析法はMurayama et al.(2010)によった。同位体比は

$$\delta^{13}\text{C} = \left\{ \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sa}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{st}}} - 1 \right\} \times 1000$$

により表示される。ここでsaとstは大気サンプルと標準サンプル(Vienna Peedee Belemnite, VPDB)を示す。 CO_2 としての $\delta^{13}\text{C}$ 測定精度は

0.02‰である。

BC中の ^{14}C の測定は、国立環境研究所において酸素中で加熱して有機物を分解除去後、グラファイトに精製して、加速器マススペクトロメータにより実施した。

4. 研究成果

(1) 遠隔地での黒色炭素粒子の濃度変動

測定地点のなかで汚染発生源から最も離れた父島における過去10年のBC濃度月平均値の経年変化を図1に示す。BC濃度はAethalometerで得られた1時間値から異常値処理をしたものである。輸送期・輸送期ともに統計的(5%)有意とは判定できないものの、若干の増加傾向が見られる。

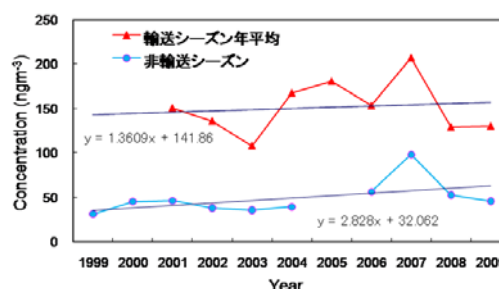


図1 小笠原父島における1999～2009年のBC濃度年平均値の経年変化(輸送期10～6月、非輸送期7～9月)。

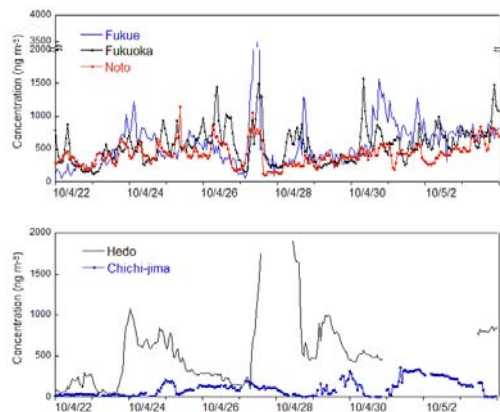


図2 2010年4月22～5月3日の(上段)福江島・福岡市・能登、(下段)辺戸岬、父島におけるBC濃度の1時間濃度の比較。

次に、2010年春の各地点でデータが共通に得られている期間の1時間値を比較する(図2)。例年になく異常な低温が続いた2010年の4月中旬までは西部日本の北岸3地点(福江・福岡・能登)では物質輸送は活発ではなく、3地点での濃度変動はばらばらであったが、4月20日の黄砂の飛来を境に、例年のような週に1～2回の物質輸送が再開された。4月22日午後

以降は大筋で一致するベースラインの変動が見られ、福江ではより顕著な輸送イベントが、さらに福岡では都市大気汚染による細かな変動がその上に載っている。一方、日本南岸の辺戸・父島では濃度変動が単純となり、辺戸では4月27日などの顕著な輸送イベントのみが生き残り、そのときの濃度は福江・福岡に匹敵するが、非イベント時の濃度は非常に低くなる。父島では最大濃度レベルそのものが福江・福岡・能登などのベースライン濃度程度である。また、父島の濃度と富士山頂における2002-2004年のBC濃度と比較すると、父島での非輸送期の年平均値は富士山頂全データ平均値の44.7 ng m⁻³と近く、日本付近の西部北太平洋地域における年間のベースライン濃度はこの付近であると考えられる。

(2) 炭素安定同位体比 $\delta^{13}\text{C}$

①分析精度の確認

採用した分析方法の精度を確認するため、IAEA検定グラファイトUSGS-24を少量燃焼させてフラスコにサンプリングし、 $\delta^{13}\text{C}$ を測定したところ、公定値 -16.049‰ に対して -15.939 および -15.877‰ が分析され、その差は $+0.110$ および $+0.172\text{‰}$ であった。これより、本測定は発生源情報の抽出に必要な精度を確保していることがわかる。次に、試薬メーカーにて二次標準として販売されているL-アニリン(メーカー測定値 $-19.9 \pm 0.2\text{‰}$)を水に溶解して、ワーキング・スタンダードとして使用している。本研究の分析法でのワーキング・スタンダードの測定値も $-19.9 \pm 0.2\text{‰}$ の範囲に入っている。

②福江島の大気試料の測定結果

福江島において捕集されたPM_{2.5}エアロゾル(1週間平均)中のBCの $\delta^{13}\text{C}$ 分析を2010年1月~2011年1月までのサンプルに対して実施した(図3)。

福江での $\delta^{13}\text{C}$ の変動幅は $-31.2 \sim -16.5\text{‰}$ とかなり大きい。この幅は、同様にPM_{2.5}中のsoot (He中550°C分離)の $\delta^{13}\text{C}$ 季節変化を秋田で測定したKawashima and Haneishi (2012)の $-25.0 \sim -23.4\text{‰}$ と比較すると際立っている。この原因として挙げられるのは、アジア大陸に近く大気中の汚染物質濃度も高い九州北部では、より多様な燃焼発生源の影響を受けている可能性である。たとえば、福江島の年平均PM_{2.5}濃度およびSO₄²⁻濃度は秋田の約2倍である。また、後述するように、¹⁴Cの測定結果から、バイオマス燃焼起源のエアロゾルの影響が大きい地域でもある。

図3のなかで $\delta^{13}\text{C}$ が突出して大きくなっているのは10月~11月上旬と2月上旬であるが、このときにはTOT-ECの値も1 $\mu\text{g m}^{-3}$ を越える高い濃度となっている。このうち、2010年10月15~22日と2011年1月31~2月7日の

TOT-ECのピークは福岡での測定値でも現れており、福江島でのローカルな汚染ではなく、アジア大陸からの顕著な汚染物質長距離輸送イベントに対応する。このとき、 $\delta^{13}\text{C}$ も急激に重くなっており、顕著な輸送イベントでは¹³C比の高い発生源の影響が顕在化することがわかる。ただし、このように¹³C比の高いデータに対しては、黄砂飛来等により大量に土壌粒子が捕集された結果、塩酸処理で炭酸塩が除去されきっていない可能性も残る。一方、福岡での日々のPM_{2.5}測定によるAlおよびFeの濃度、および福江島の国立環境研究所Mieライダーの測定より、顕著な黄砂が飛来したのは2011年11月12-19日のサンプル期間(図中に↓で表示)であり、その際の $\delta^{13}\text{C}$ は -24.8‰ と標準的な値である。したがって、この2回の¹³C比の顕著な増大は黄砂の炭酸塩によるものではない。他の候補としては、C4植物の $\delta^{13}\text{C}$ は平均で -13‰ であることから、トウモロコシ、コウリヤンなどの中国東北部に多いC4植物を含む農作物の収穫後の畑の野焼きが10月の高い $\delta^{13}\text{C}$ に寄与している可能性がある。しかし、2011年2月上旬の -17.2‰ という高い比は、農作物の収穫期とは離れた時期であり、何らかの別の発生源を探す必要がある。

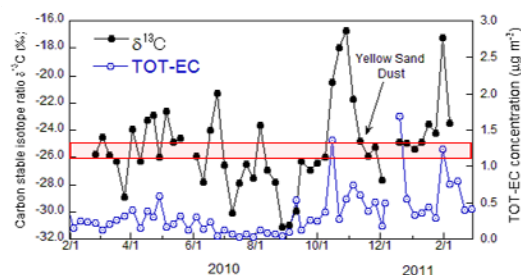


図3 福江島における2010~2011年の $\delta^{13}\text{C}$ および透過光補正・熱分離(TOT)-ECの時系列。赤枠で囲われた領域はCao et al.(2011)による石炭燃焼と自動車排気起源の境界の値。

Cao et al.(2011)によると、黒色炭素粒子の化石燃料燃焼起源 $\delta^{13}\text{C}$ は Motor Vehicle exhaust $< -26\text{‰}$, $-25\text{‰} < \text{Coal}$ となっており、図3中に赤い枠線でこの範囲を示したが、福江島この範囲を下回るのはおおよそ6~9月であり、それ以外の時期はこの範囲内あるいはそれより重い値を示している。これは、夏季は九州北部を含む日本本土の気団の影響をより強く受け、自動車排気ガス起源のBCの寄与が大きくなるが、秋季・冬季・春季は中国本土の石炭燃焼の影響が相対的に高くなり、ときおりC4植物燃焼起源のBCの移流も影響していると考えられる。

辺戸岬および父島のサンプルに対する $\delta^{13}\text{C}$ の分析は現在も継続中である。これらの結果が揃った段階で、排出インベントリ

REAS を用いた輸送・拡散モデルの計算結果と比較し、発生源データ改善を開始する予定である。また、父島における Rn データは順調に取得されており、この結果も併せて解析される。

(3) 放射性炭素¹⁴C分析結果

放射性炭素¹⁴Cの測定は、福江島および辺戸のサンプルに対して実施してきたが、2010年春季のサンプルを分析したところまでで、東日本大震災により加速器マススペクトルメータが大規模に損壊し、分析継続は不可能となった。ここまでの結果(図4)は、辺戸のBCの方がバイオマス燃焼起源の炭素(modern carbon)の寄与が定常的には大きい、ときおり福江島においてバイオマス燃焼の寄与の非常に大きい時期があることが判明している。

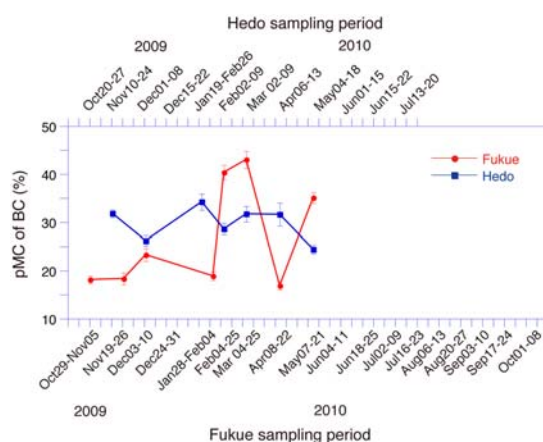


図4 福江島・沖縄辺戸における2009年10月～2011年5月のpercent Modern Carbon (pMC)の時系列。

引用文献

- Cachier et al., *J. Atmos. Chem.* 3, 469-489 (1985).
 Cao et al., *Atmos. Environ.* 45, 1359-1363 (2011).
 兼保ら, *大気環境学会誌*, 46 (2), 111-118 (2011).
 Kawashmia and Haneishi, *Atmos. Environ.* 46, 568-579 (2012).
 Murayama et al., *J. Geophys. Res.*, 115, D17304, doi:10.1029/2009JD013626 (2010).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

- ① 兼保直樹, 高見昭憲, 佐藤圭, 畠山史郎, 林政彦, 原圭一郎, 河本和明, 山本重一, 九州北部の離島および大都市部におけるPM_{2.5}濃度の通年での挙動, *大気環境学会誌*, 査読有, 46 (2), 2011, 111-118, DOI:なし.

- ② Saikawa, E., J. Kurokawa, M. Takigawa, J. Borken-Kleefeld, D. L. Mauzerall, L. W. Horowitz, and T. Ohara. The impact of China's vehicle emissions on regional air quality in 2000 and 2020: a scenario analysis, *Atmos. Chem. Phys.*, 査読有, 11, 2011, 9465-9484, doi:10.5194/acp-11-9465-2011.

〔学会発表〕(計31件)

- ① 兼保直樹, 村山昌平, 畠山史郎, 佐川竜也, 田部貴大, 野口泉, 原圭一郎, 林政彦, 島田幸治郎, 長谷川就一, わが国バックグラウンド域におけるPM_{2.5}中炭素系粒子の観測, 第28回エアロゾル科学・技術研究討論会, 2011年8月2日, 大阪(大阪府立大学).
- ② Uchida, M., Kondo, M., Iida, N., Shinozaki, T., Matsuda, A., Minoura, Y., Shibata Y. Recent advances of radiocarbon measurements at NIES TERRA, Accelerator Mass Spectrometry 2011, 2011年3月22日, Wellington, New Zealand.
- ③ Kaneyasu, N., Long-term measurement of aerosols on a remote island in the North west Pacific Ocean, The 8th International Aerosol Conference, 2010年9月1日, Helsinki, Finland.

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・環境理
 技術研究部門・主任研究員
 研究者番号: 00356809

(2) 研究分担者

村山 昌平 (MURAYAMA SHOHEI)
 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・グループ長
 研究者番号: 30222433

大原 利真 (OHARA TOSHIMASA)
 独立行政法人国立環境研究所・地域環境研
 究センター・センター長
 研究者番号: 80313930

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・主任研究員
 研究者番号: 50344289