

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20日現在

機関番号：82405

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22710020

研究課題名（和文） 大気微小粒子中炭素成分の炭化補正簡便法の開発と濃度変動評価

研究課題名（英文） Development of simple pyrolysis correction method and evaluation of concentration trend of carbonaceous species in atmospheric fine particles

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）：

大気微小粒子の主要成分である炭素成分の従来測定法である熱分離法では、有機炭素（OC）の炭化による元素状炭素（EC）の過大評価が大きな問題であり、また、これを補正する熱分離・光学補正法の装置は高価である。そこで、捕集後のフィルター試料の反射光強度を測定することで、従来に比べて正確な EC 濃度を測定する手法を開発した。これを使ってこれまで熱分離法により分析された試料を測定し、EC 濃度の経年変化を再評価した。熱分離法によるデータに比べて経年的な低下傾向が見られ、ディーゼル車排出ガスへの対策強化と整合的であった。

研究成果の概要（英文）：

Thermal method, usual measurement method of carbonaceous component of atmospheric fine particles, causes overestimation of elemental carbon (EC) due to pyrolysis of organic carbon (OC). Thermal optical method is capable of pyrolysis correction; however, the instrument is expensive. In this study, a method that produces more precise EC concentration than usual by measurement of reflection intensity for a filter sample after sampling was developed. EC was measured by the developed method for the samples measured by thermal method previously, and annual trend of EC was reevaluated. EC was decreased compared to the data by thermal method in accordance with strengthened measures to exhaust gas of diesel vehicles.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,400,000	720,000	3,120,000

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： 環境計測，大気エアロゾル，元素状炭素，有機炭素，熱分離法，熱分離・光学補正法

1. 研究開始当初の背景

世界の大气環境は、特に経済発展が著しいアジアにおいて大气汚染物質の排出が増加しており、大都市（メガシティ）での局所的で激しい大气汚染や、拡散・輸送により地域的・広域的に大气汚染が広がっている。また、近年では、大陸間輸送により半球規模で影響があることが明らかとなっており、大气環境全体の悪化が顕在化もしくは懸念されている。一方、日本国内の状況については、国内からの一次排出は減少しているが、上述のように越境輸送による影響を相当受けていると考えられ、また、二次生成物質の相対的寄与の増大や排出組成の変化などにより大気質の変化が起き得ることが考えられる。これらのことから、大气環境と人間の健康への影響を評価・予測することが極めて重要な課題となっており、そのためには汚染実態を的確に把握することが不可欠である。

そうした大气汚染物質の1つである大気中の粒子は液体または固体の物質であり、その化学成分は様々であるが、特に微小粒子は多種多様である。しかし、その中でも炭素成分は微小粒子の主要な成分である。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 (Elemental Carbon; EC) と、土壌に含まれる炭酸塩炭素 (Carbonate Carbon; 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。一方、有機炭素 (Organic Carbon; 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 (Primary Organic Carbon; POC)、及び大気中で滞留・輸送される間に揮発性有機化合物 (VOC) 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 (Secondary Organic Carbon; SOC) がある。

一方、大気中に浮遊する粒子は様々な大きさ (粒径) を持っている。発生源の種類や発生源からの距離によって異なるが、0.01~数十 μm にまで及ぶ。粒子は人間が吸い込むと呼吸器や循環器に影響を及ぼすことが示唆されているが、中でも粒径の小さい微小粒子はその影響が強い可能性が指摘されている。そのため、これまで日本では粒径 10 μm 以下の粒子 (通称 SPM) について環境基準が設けられていたが、2009年9月に粒径 2.5 μm 以下の粒子 (通称 PM_{2.5}) に関する環境基準の告示がなされた。SPMの環境基準は、一次排出量の減少に伴う濃度低下で近年概ね達成されているが、PM_{2.5}についてはこれまでの観測データを基にすると環境基準を達成するのは現状では困難であると予想されることから、今後は、環境基準を達成すべく、どの発生源から寄与を受けているかをより正確に把握

し、さらなる発生源対策を推進していかなければならない。そのためには、PM_{2.5}濃度のモニタリングと同時に、その化学組成を正しく把握しなければならない。化学組成は、影響を受けている発生源を示唆する重要な情報となるからである。

炭素成分の測定法については、従来は熱分離法により行われてきた。熱分離法は、ECとOCの熱に対する安定性の違いを利用して両者を分け、それぞれを定量する方法である。しかし、この過程でOCの一部が熱分解することで炭化し、それがECと同様の性質に変化するためにECを過大評価することが大きな問題点となっている。これに対して、近年開発された熱分離・光学補正法は、ECが光を吸収する性質を利用し、炭化したOCの量を分別し補正することができるため、より正確なEC・OCを測定することができる。しかし、環境測定の手掛である地方環境研究所では、熱分離・光学補正法は装置が高価であるために導入されていないところが大半であり、熱分離法で行なわれているのが現状である。

2. 研究の目的

本研究は、大気微小粒子の主要成分である炭素成分の従来測定法である熱分離法において、大きな問題点となっているOCの炭化を補正する光学補正法の簡便法を開発し、高価な熱分離・光学補正法の装置導入が困難でも、より正確なEC・OCの測定を可能にすることを旨とする。また、これを使ってこれまでの測定データを見直し、炭素成分の濃度変動を再評価する。

3. 研究の方法

大気中浮遊粒子を捕集したろ紙 (フィルター) 試料の反射光強度を測定する装置を作製した。光源及び検出器は、デジタルファイバセンサ (キーエンス製, FS-N11MN, 波長 630nm) を用いた。測定は、いくつかの基準フィルターでセンサとフィルターの距離を微調整した上で行った。

熱分離法によるEC・OCの分析にはCHN計 (Yanaco, MT-5)、熱分離・光学補正法によるEC・OCの分析には熱光学式炭素分析計 (DRI, Model2001) をそれぞれ用いた。CHN計による分析は、1/8に切断したフィルター試料2片を総炭素 (Total Carbon; TC) およびOCの分析にそれぞれ供し、ECはTCからOCを差し引いて求めた。TCの分析では含酸素雰囲気 950 $^{\circ}\text{C}$ 、OCの分析ではHe雰囲気 550 $^{\circ}\text{C}$ で試料を加熱し、揮発・燃焼した炭素を定量した。

熱光学式炭素分析計による分析は、

IMPROVE プロトコル(120°C (OC1), 250°C (OC2), 450°C (OC3), 550°C (OC4) (以上 100%He 雰囲気), 550°C (EC1), 700°C (EC2), 800°C (EC3) (以上 2%O₂/98%He 雰囲気))により分析した。光学補正は反射光により行った。EC と OC の熱分離条件は, CHN 計, 熱光学式炭素分析計, いずれも He 雰囲気 550°C で同じである。

4. 研究成果

埼玉県内の大気汚染状況の異なる地点において採取された試料を分析し, 熱分離法による分析前の試料と OC を分析した後の試料 (EC と炭化した OC が残っている) の反射光強度をそれぞれ測定した。反射光強度はフィルター上の EC 量が多いほど小さくなっており, 両者の相関は良好であった。この装置から炭化した OC 量を推定するため, OC の炭化に伴う反射光強度の低下に対応する炭素量の関係式を検討した。炭素量として熱光学式炭素分析計によって分析された炭化補正値を用いたところ, 両者には比較的明らかな比例関係が確認できた。ただし, ばらつきがかなりあったことから, ここから炭素量を精度よく推定するのは難しいと考えられた。このため, 反射光強度はフィルター上の EC 量が多いほど小さく両者の相関は良好であったことを利用し, 分析前の反射光強度を測定することで EC を推定した。相関図を図 1 に示す。

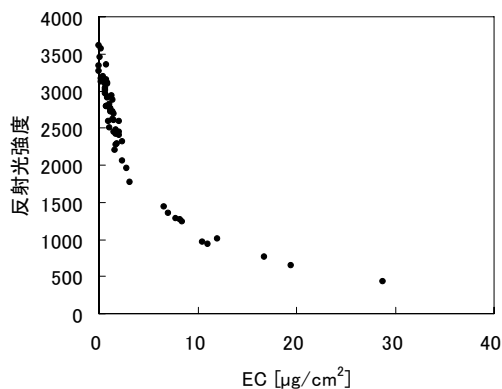


図 1 反射光強度と EC 量の関係

横軸は熱光学式炭素分析計によって分析された, フィルター上の単位面積当たりの EC 量 (反射光により炭化を補正された値) である。この相関関係から, 反射光強度が 1500 以上の場合には線形近似, 1500 以下の場合には累乗近似として関係式を求めた。なお, 反射光強度がかなり小さくなると, 反射光強度の測定誤差による EC 量の推定値の幅が大きくなるため, 関係式の適用範囲は反射光強度が 400 以上とした。

図 1 に用いた試料について, 関係式から算

出した EC (Opt-EC) と CHN 計による EC (CHN-EC) を, 熱光学式炭素分析計によって測定された EC (DRI-EC) と比較した。これを図 2 に示す。CHN-EC はばらつきが大きく, OC の炭化が補正されていないため DRI-EC よりも過大な傾向であるとともに, 低濃度試料についてはマイナスになるものが出ていた (EC は TC と OC の差から求めるため, TC と OC の測定誤差の影響が直接出てしまう)。一方, Opt-EC は DRI-EC と比較的よく一致するのはもちろんであるが, 低濃度試料でマイナスになるものは少なかった。このため, 分析前の反射光強度を測定することで求めた EC は, 従来の熱分離法による EC よりも妥当であることが示唆された。

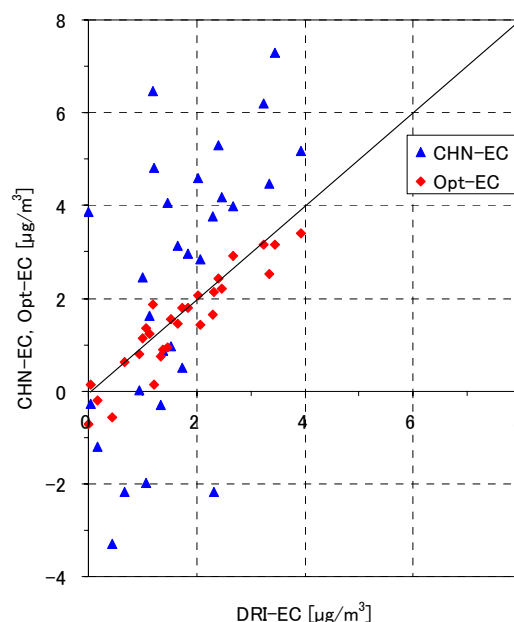


図 2 DRI-EC と CHN-EC, Opt-EC の比較

そこで, これまでに CHN 計によって EC を求めてきた試料に適用して Opt-EC を求め, CHN-EC との比較や経年変化の考察を行った。試料は埼玉県環境科学国際センター (加須市) 構内において, 2000 年以降, 採取されてきたものである。当センターは埼玉県北東部に位置し, 首都圏の郊外部の田園地帯に立地している。初冬季 (11 月後半~12 月前半) および夏季 (7 月後半~8 月後半) の試料について, それぞれ測定と考察を行った。図 3 に初冬季, 図 4 に夏季の結果を示す。ただし, 期間中の試料が残っていなかったり, 採取時間が最大 1 週間であるため捕集量が多く, 関係式の適用範囲外となる試料が出た。このため, 図の棒グラフには Opt-EC と CHN-EC の両方の値が得られたものの平均を示し, 比較した (夏季の 2009~2010 年の CHN-EC は未測定のためデータなし)。適用範囲外となったケースは初冬季に多く, 棒グラフがない年はすべての試料が適用範囲外となってしまった。

また、プロットについては、関係式の適用範囲外となった試料も含めた CHN-EC の平均を示している。ただし、プロットが白抜きなのは、初冬季または夏季の各期間中に欠測等で CHN 計による分析データ自体が多く欠けていることを示している。そのため、その値はその年の平均値を表しているとは限らない。

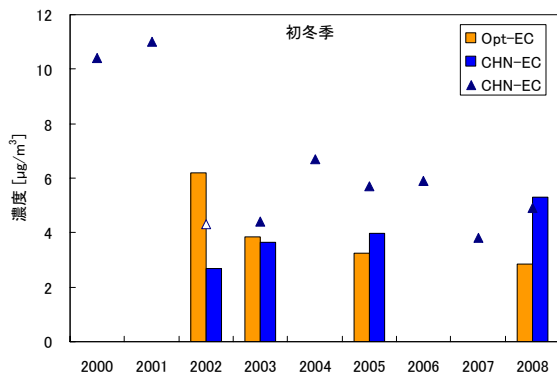


図3 初冬季の Opt-EC と CHN-EC の比較

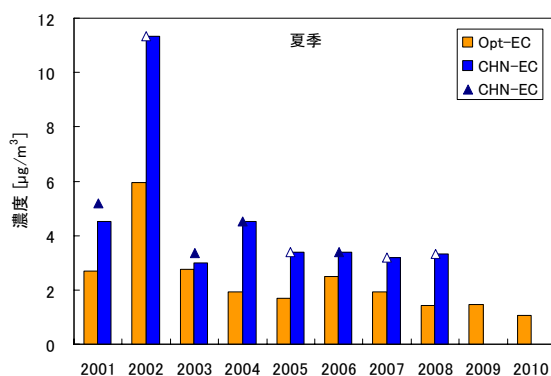


図4 夏季の Opt-EC と CHN-EC の比較

初冬季の CHN-EC は、2001～2002 年に比べて 2003 年以降は明らかに低下しているが、変動がばらついていた（プロット参照）。CHN-EC と Opt-EC との比較では、Opt-EC は減少傾向を示しており、2002 年に対して 2008 年は 4 割程度減少した一方、CHN-EC には減少傾向は見えなかった（棒グラフ参照）。

夏季の CHN-EC は、2002 年に非常に高くなっているが、2003 年以降は 2004 年を除いて $3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 前後で横ばいとなっている。一方、Opt-EC は 2006 年にいったん上がっているものの、全体的には緩やかな減少傾向が見られる。

この間、特にディーゼル車の排気ガスに対する様々な対策が行われてきた。自動車 NO_x ・PM 法による規制が 2002 年以降実施され、また、2003 年 10 月に首都圏におけるディーゼル車運行規制が開始された。さらに、2003 年に新短期規制、2005 年に新長期規制も始まり、排出ガス規制が強化された。こうした対策が道路沿道の SPM や $\text{PM}_{2.5}$ の減少に寄与したが、一般環境においても SPM や $\text{PM}_{2.5}$ の減少は観察

されており、これもディーゼル排ガスへの対策の効果であると考えられる。ここで用いた試料は一般環境におけるものであるが、EC は特にディーゼル排気微粒子 (DEP) の主要な成分であるため、一般環境でも道路沿道と同様に EC が減少したと考えられる。そのような傾向は、CHN-EC に比べて Opt-EC の方が整合的であった。その要因の 1 つには、CHN-EC は OC の炭化を補正していないことにより EC を過大評価していることがあるだろう。その意味で、捕集後のフィルター試料の反射光強度を測定するのみで EC 濃度を妥当に求めることができる Opt-EC は、簡便さのみならずデータの妥当性においても優位であることが示唆される。捕集量 (EC 量) が多くならないよう試料捕集を行えば、妥当な EC 濃度を得ることができる。

2010 年 3 月に環境省より出された大気汚染常時監視に関する事務処理基準の改正では、自治体は $\text{PM}_{2.5}$ の成分分析を行うこととされ、2011 年 7 月に出された $\text{PM}_{2.5}$ 成分分析に関するガイドラインにおいて、炭素成分の分析は熱分離・光学補正法 (ガイドラインでは“サーマルオプティカル・リフレクタンス法”と呼んでいる) によることとされた。このため、現在では、高価ではあるが自治体でも熱光学式炭素分析計が徐々に導入されてきている。したがって、現在は、研究開始当初の状況とは変わったが、これまでに CHN 計により分析した膨大な試料に対して EC 濃度の再評価を行うには、本研究による手法が有用である。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 1 件)

長谷川就一： $\text{PM}_{2.5}$ 炭素成分の分析法比較及び埼玉県内の都市部と郊外の特徴、全国環境研協議会関東甲信静支部大気専門部会、2011 年 9 月 22 日、横浜市

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

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし