

# 国際海事機関における ブラックカーボンの審 議動向と計測法の検討

環境・動力系

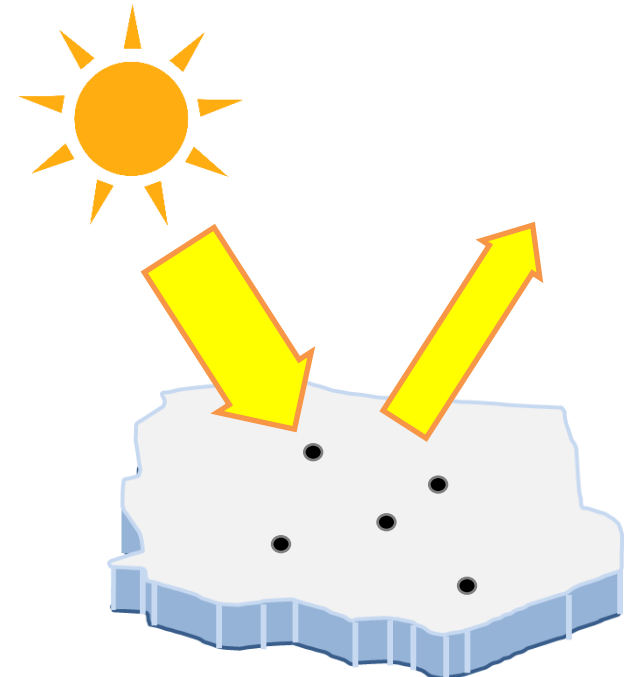
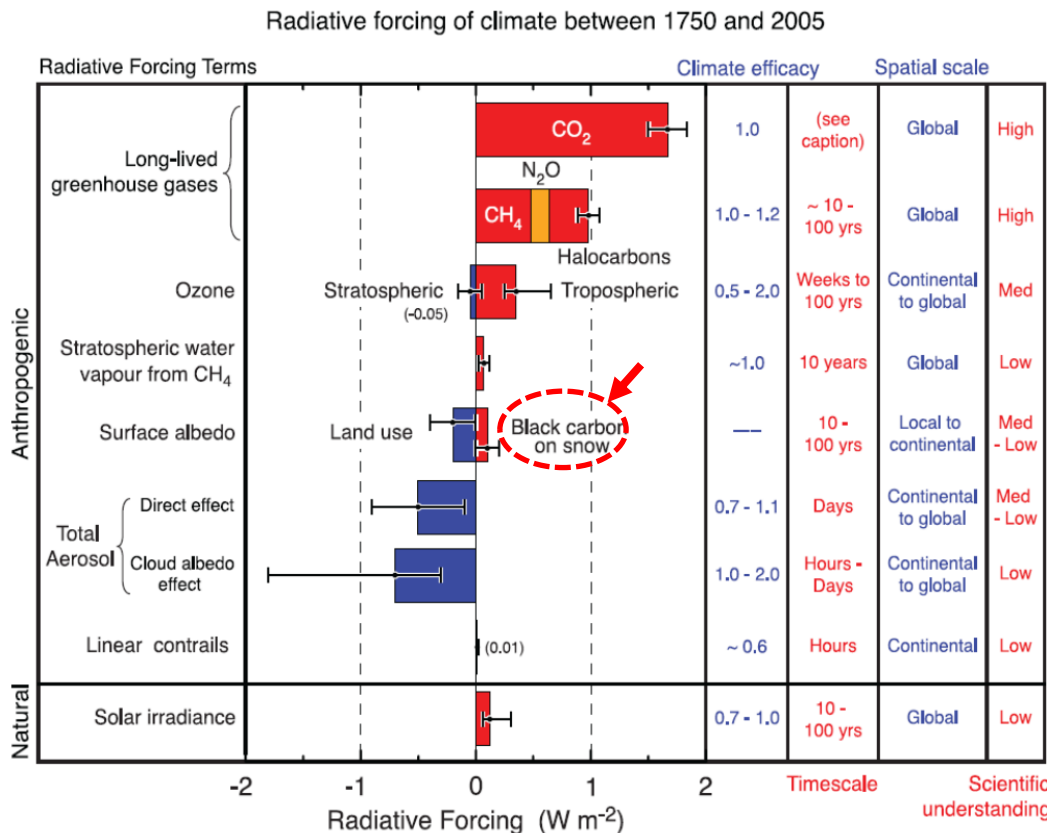
高橋 千織、益田 晶子、大橋 厚人、  
岸 武行、西尾 澄人、村岡 英一

# 背景(1)

## ◎地球温暖化の問題は深刻化

気候変動に関する政府間パネルIPCC第4次評価報告書

はじめて氷雪上のブラックカーボンを評価(温暖化にプラスの効果)



BCによる地表面アルベド(反射率)の低下

# IMOにおけるBCに関する議論の経緯(1)

## ◎IMOへの問題定義

MEPC60 (第60回海洋環境保護委員会、2010年3月)



「北極圏における船舶からのブラックカーボン排出削減」  
ノルウェー、スウェーデン、米国の共同提案

MEPC62 (2011年7月)

「国際海運からのBC排出が北極海域に及ぼす影響とその規制の必要性」について検討することで合意

## ◎ BLG (現PPR) 小委員会への検討作業委託

- ① BCの定義を提案する
- ② 最も適切な計測法を特定する
- ③ BC排出を削減する適切な方法の調査を行う

# BC: technical term

## ◎PPRで議論となったBCの定義に関連する用語

用語	定義
EC Elemental Carbon	元素状炭素(他の物質と結合していない)
LAC Light Absorbing Carbon Compounds	燃料の不完全燃焼によって発生する、光を吸収する炭素状物質
eBC equivalent Black Carbon	光吸収特性を利用して計測された値に適切な変換係数を用いて <u>質量濃度</u> とした値
rBC refractory Black Carbon	高温でも熱的安定性を持つ炭素成分 (4000Kに近い高温状態でも分解しない熱的に安定な炭素成分)
BrC Brown Carbon	光を吸収する有機炭素成分(Organic Carbon、OC)

# IMOにおけるBCに関する議論の経緯(3)

➤ PPR2(2015年1月)において定義案合意

→ MEPC68(2015年5月)へ報告

✓国際海運におけるBCの定義を、Bondらの定義をもとにした定義とする

T.C.Bond et al., J. of Geophysical Research: Atmospheres, 118(2013), 5380-5552

✓計測法については、Petzoldらの文献を参照し、定義にあう計測法を検討する

A.Petzold et al., Chem. Phys. Discuss. , 13(2013-4), 9485-9517.

✓各国での計測スタディ実施を提案

→ MEPC68において基本合意

計測スタディのためのプロトコルの作成が必要

# IMOにおけるBCの定義

Bondらの定義をもとにしてつくられた定義

## < General definition >

BCは炭素燃料を燃焼したときの炎の中でのみ形成される炭素状物質で、以下のような性質を持つ。

## < Physical property definitions >

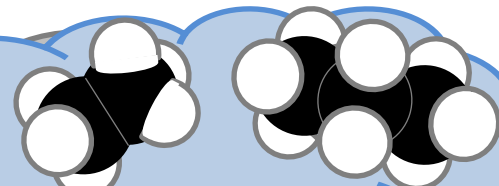
- (1) 非常に強く可視光を吸収し、波長550 nmにおける質量吸収係数が $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上  
光吸収特性
- (2) 熱的に非常に安定で、高温でももとの形態を保つ。気化温度は4000 Kに近い  
熱的安定性
- (3) 水および有機溶媒に不溶。大気中の他のエアロゾル成分にも不溶。  
化学的安定性
- (4) 微小球状の炭素粒子の集合体として存在  
存在形態

# ディーゼル機関からの排ガス中のPM

## ➤ 船舶由来の粒子状物質(PM)、ブラックカーボン(BC)

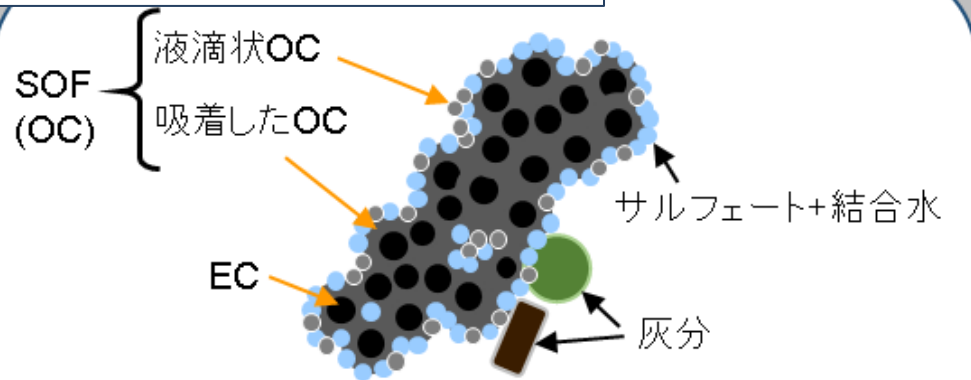
排ガス成分

ガス状成分

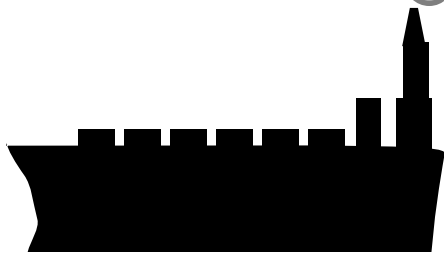


NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, VOC(揮発性有機化合物)など  
→ PM<sub>2.5</sub>前駆物質: 大気中で2次生成)

粒子状物質 Particulate Matter (PM)



- 元素状炭素 (EC : Elemental Carbon)
- 有機可溶成分 (SOF : Soluble Organic Fraction)  
= 有機炭化水素 (OC : Organic Carbon)
- サルフェート(硫酸塩)+結合水
- 灰分(燃料由来重金属、潤滑油由来)  
エンジン内摩耗粉など



# Physical property definitions

物性による定義が意味しているもの

- (1) 光吸収性: 波長550 nmにおける質量吸収係数が $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上  
BrCでは $1\text{m}^2/\text{g}$ 程度 → 黒色以外が排除
- (2) 熱的安定性: 気化温度は4000 Kに近い  
PM中のSOF(OC)、サルフェート、多くの灰分はより低温で分解、蒸発するため排除
- (3) 化学的安定性: 水および有機溶媒に不溶  
SOF: 有機溶媒に可溶、サルフェート: 水溶性  
ECおよび灰分は不溶性
- (4) 形態: 微小球状炭素粒子の集合体  
燃焼過程から生成する炭素粒子であることを規定

以上より、(1)～(4)の定義によって、PM中のOC、サルフェート、灰分などは排除され、グラファイト構造のECのみが対象となる



# 候補となった計測法のまとめ

定義	計測法	計測手法とその原理(規格などの例)	特徴	主な計測対象	
			使用波長		
<b>フィルタ法</b>					
LAC eBC	<b>FSN</b> Filter Smoke Number	反射光法	フィルタに捕集した粒子状物質試料に特定波長の光をあて、その反射率や透過率から換算式を用いてス量を表示する	single 可視光	自動車などの 排ガス
eBC	Aethalometer	透過光法	(FSN:ISO10054)	Single / multi 880nm他 7波長	大気 (排ガス計測には、 希釈が必要)
	<b>MAAP</b> Multi-Angle Absorption Photometer	吸光光度法	ガラス繊維フィルタに粒子を捕集し、透過光と反射光を同時測定することで、精度向上	single 670 nm	大気 (排ガス計測には、 希釈が必要)
PM	<b>PM重量法</b> PM gravimetric analysis	重量法	排ガスを希釈トンネルに導入し、希釈空気により希釈された排ガスから、フィルタで捕集した粒子の質量を秤量する (PM重量法:ISO8178)	/	大気、排ガス (排ガス計測の場合、 希釈が必要)
EC OC	<b>TOA(OC/EC分析)</b> Thermal Optical Analysis	熱分離・光学補正法 (サーマル・オプティカル・ リフレクタンス/トランスミッタンス法)	フィルタ上の炭素成分を異なる温度とガス雰囲気中で遊離させることによりOCとECを分別測定。レーザー光の反射率あるいは透過率の変化をモニターしてOCからECへの熱分解量を補正。昇温プログラムに複数のプロトコル(IMPROVE, IMPROVE_A, NIOSH 5040)	/	PMの組成分析
<b>リアルタイム計測(過渡状態の計測可)</b>					
eBC	<b>PAS法</b> Photo Acoustic Spectrometry	光音響法	排ガスに赤外光を周期的に入射させることで、ECを周期的に加熱・膨張させ、それにより発生する圧力波を計測	single 800nm	大気、排ガス (排ガス計測には、 希釈が必要)
rBC eBC	<b>LI法</b> Laser Induced Incandescence	レーザー誘導発光法	レーザーによって2000K以上に加熱された際の光を測定。リアルタイムで、粒径、質量及び混合状態を測定。	YAGレーザー 1064 nm	大気、排ガス (排ガス計測には、 希釈が必要)
	Opacity meter オパシメータ	光減衰法	排ガス中にレーザー光を入射させ、光の減衰を計測 (ISO11614)	single 550-575nm内 の一波長	排ガス

\* Aethalometer, オパシメータは、PPR1までに候補外となった。

# 定義と計測法の関係

物性による定義 ➡ 計測法で測るべきBCの物理的性質

## Petzoldらが挙げている計測法の例

- (1) 光吸収性 FSN、MAAP、PAS、LII  
× 波長550 nmにおける質量吸収係数が $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上
- (2) 熱的安定性 LII、[PM重量法→Thermal Optical法]  
× 気化温度は4000 Kに近い
- (3) 水および有機溶媒への不溶性  
[PM重量法→抽出分離→イオンクロマトグラフィー]
- (4) 形態 分析電子顕微鏡  
× 凝集粒子の定量的な評価は不可能

定義に挙げられている要件を完全に満たしている計測法はない。  
各計測法で計測した値を定義に合わせて換算する必要がある。

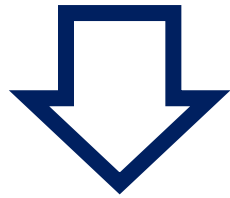
→ 何を基準とするのか？

# BCに関する議論のポイント

- Bondらの定義は、大気環境分野で用いられているBCの定義の一つであり、計測値については、大気環境分野と同様に質量濃度換算した数値を使用することが提案されている
  - 基準を何にするのか、換算係数が妥当であるかを検討することが必要
- 提案されている計測法のいくつかは、大気観測用の装置であり、排ガス計測には不向き
- 各計測法が、どのような環境、条件（エンジンや燃料の種類）で計測可能なのか不明。計測法自体の精度ではなく、計測システム全体での精度、再現性評価が必要
- 北極海域での規制は不要という意見もあれば、北極海域外でのBC発生も北極海域に影響を及ぼすという議論もあり、その評価は意見が分かれている

# 計測実験の目的

- ◆ ブラックカーボンの各計測方法について、特徴、計測上の問題点を明らかにし、船用ディーゼル機関におけるBCの排出状況を調査



- IMOで候補に挙げられているBC計測法について同時計測実験を実施。計測法の違いによる計測値の違いやその要因、計測やメンテナンスの簡易さ、計測環境の適用性(テストベッド、実船など)を検討。
- エンジンの運転条件の違いによる排出特性の違いを調査

# 実験方法 1 : 実験条件

## ➤ 使用機関:

		陸上実験用機関					実船		
		海技研			海洋大		パシフィックシーガル (東海運)		
		①		②	③		④		
機関	エンジン形式	4ストローク				2ストローク			
	回転数	中速				低速			
		420 rpm		1000 rpm	162 rpm	210 rpm			
	定格出力	257 kW		750 kW	1275 kW		3883 kW		
	燃料噴射制御	機械式			電子制御	電子制御		機械式	
燃料	燃料種	LSA	一般A	C	一般A	LSA	一般A	C	
	S分(%)	0.08	0.61	2.49	0.61	0.085	0.27	2.42	

# 実験方法 2 : 計測装置

## ➤ 使用計測装置:

	定義	計測法	使用製品	計測手法とその原理	本実験での計測条件など
フィルタ法	LAC eBC	<b>FSN</b> Filter Smoke Number	<b>415S</b> (AVL)	反射光法	ISO10054準拠 加熱サンプリングライン 自動サンプリングモード使用
	eBC	<b>MAAP</b> Multi-Angle Absorption Photometer	<b>MAAP 5012</b> (Thermo Scientific)	吸光光度法 (透過/反射光)	ロータリー希釈器を使用 (希釈率1000倍以上、 150℃加熱)
	PM	<b>PM重量法</b> PM gravimetric analysis		重量法	JIS B8008-1:2000準拠 希釈トンネルを利用
	EC OC	<b>TOA(OC/EC分析)</b> Thermal Optical Analysis	<b>Model-5(ラボ用)</b> (Sunset Laboratory)	熱分離・光学補正法 (サーマル・オプティカル・ トランスミッタンス法)	IMPROVE プロトコル使用
その 場 計 測	eBC	<b>PAS法</b> Photo Acoustic Spectrometry	<b>MSS 483</b> (AVL)	光音響法	希釈器は装置システムに含む (希釈率8倍程度) 加熱サンプリングライン
		レーザースモーク メータ Laser Smoke Meter	<b>LEX-635s</b> (司測研)	光減衰・散乱法	加熱サンプリングライン

\* TOAはPM計測時に採取した石英フィルタサンプルから分析をおこなった

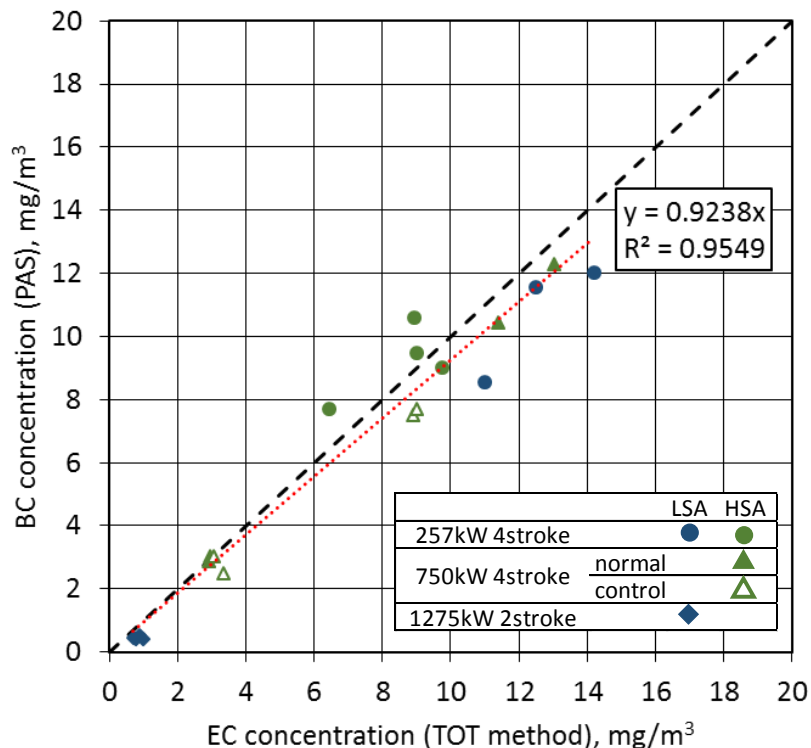
\* レーザースモークメータは、定義に合わないが、原理の異なる計測法として参考計測

\* LII法は、国内で製品の手配ができなかったため、計測できなかった

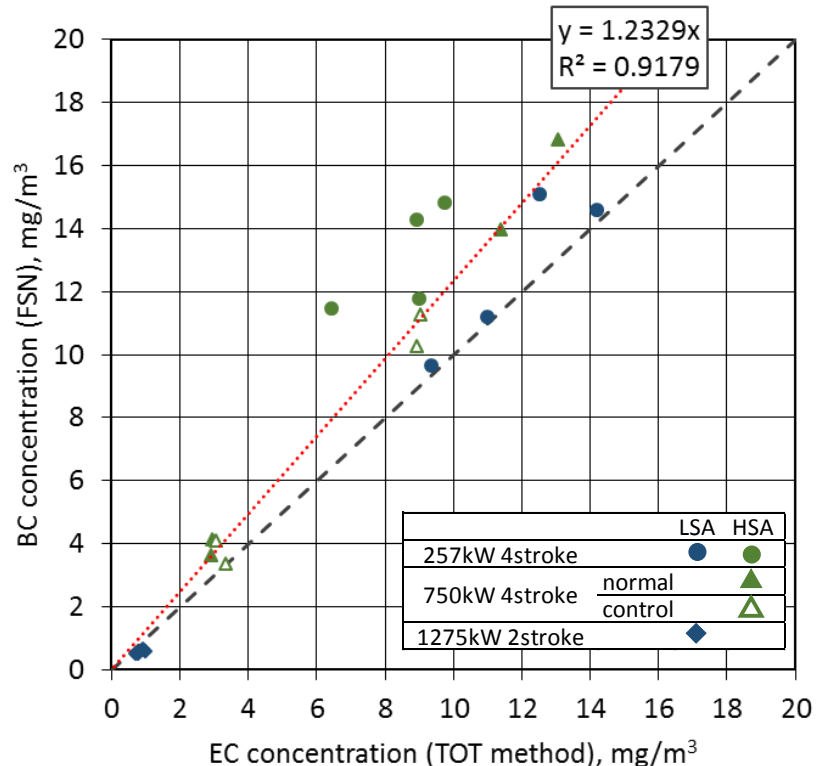
# TOTによるECとBC計測値の比較例(1)

## A重油、LSA重油使用時

PAS vs TOT



FSN vs TOT



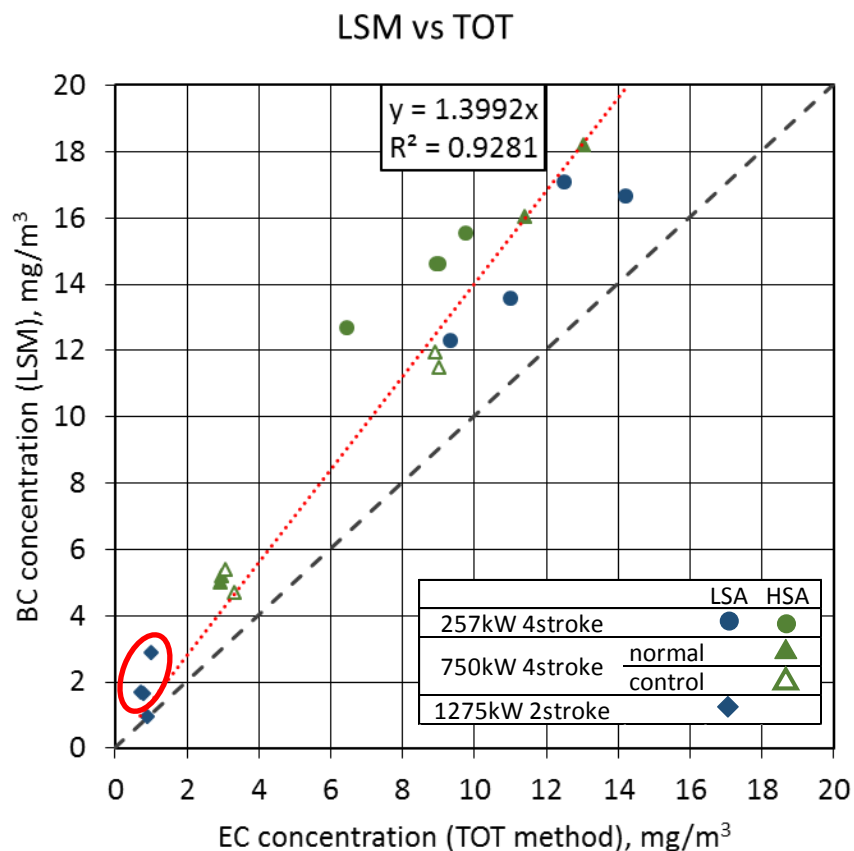
TOT(サーマル・オプティカル・トランスミッタンス法)により、PM中のEC量を算出  
PAS法については、熱泳動損失分を補正



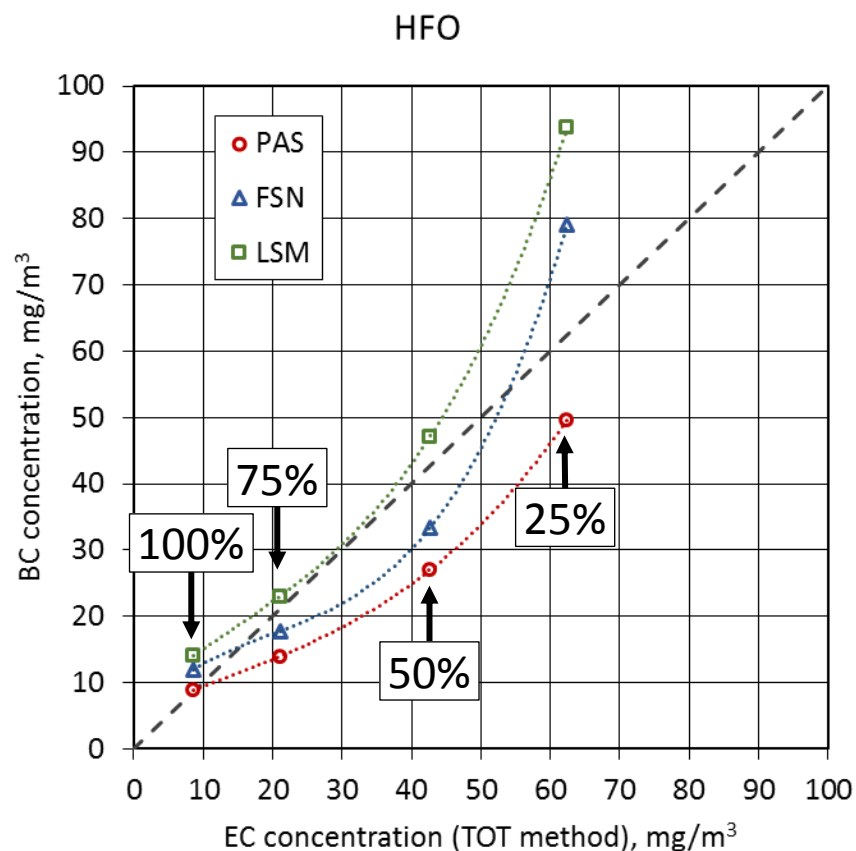
PAS、FSNによるBC値ともに相関性は高いが、PASの方が良好。  
また、FSNの方が値が高くなる

# TOTによるECとBC計測値の比較例(2)

## A重油、LSA重油使用時



## C重油使用時



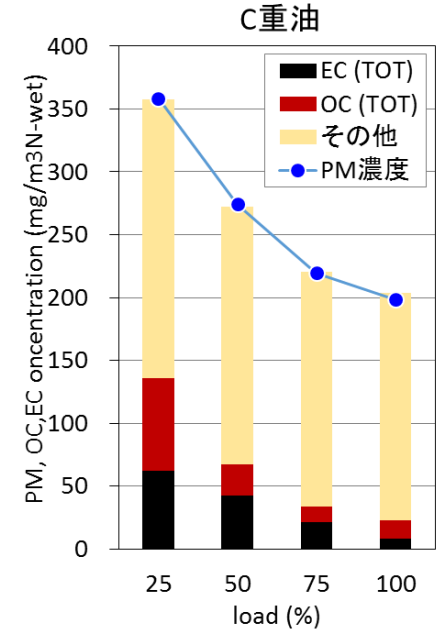
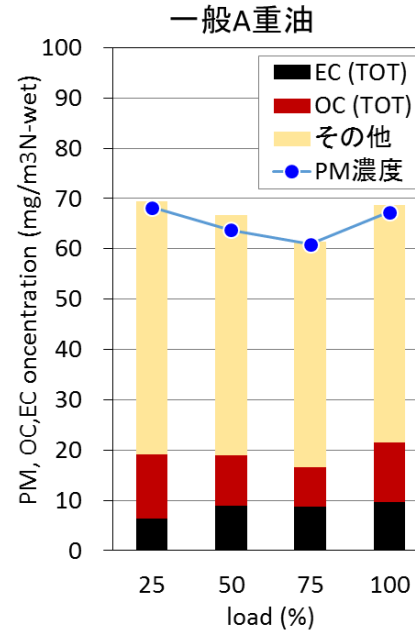
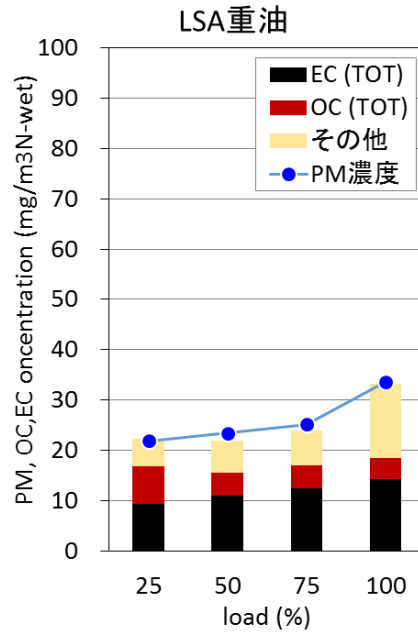
- ・LSMも相関性は高いが、2ストロークエンジンでは、 $EC_{TOT}$ より著しく高くなる。BrCの影響が大きいと考えられる。
- ・C重油使用時の場合は、 $EC_{TOT}$ とBC計測値の関係は直線性が失われる



# 燃料油(油種・硫黄分)の影響

## PMの組成分析

4ストローク中速  
257 kW エンジン



## LSA重油とA重油の比較

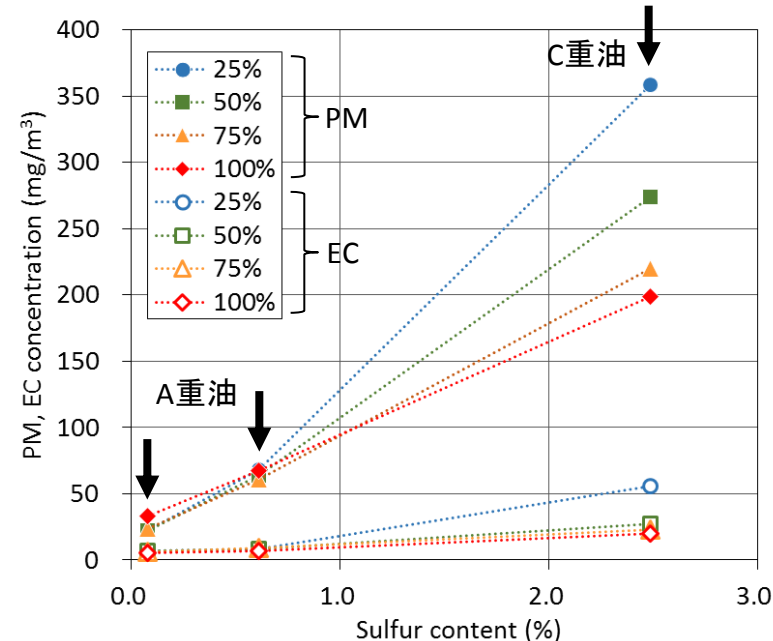
### 燃料中の硫黄分量

→ PM量には影響するが、EC量にはほとんど影響がない

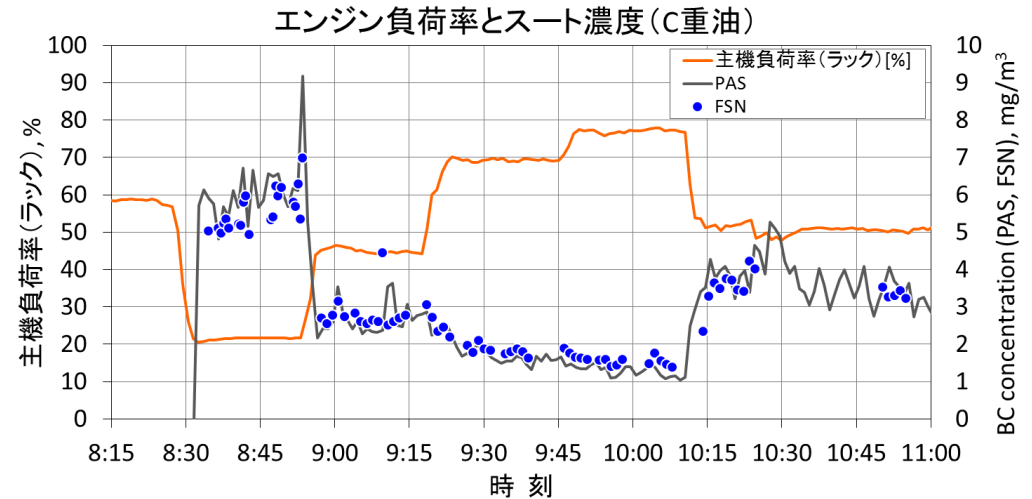
## LSA, A重油とC重油の比較

### 残渣油→留出油への燃料転換

→ 低負荷など燃焼条件の悪い運転条件でEC量が減る



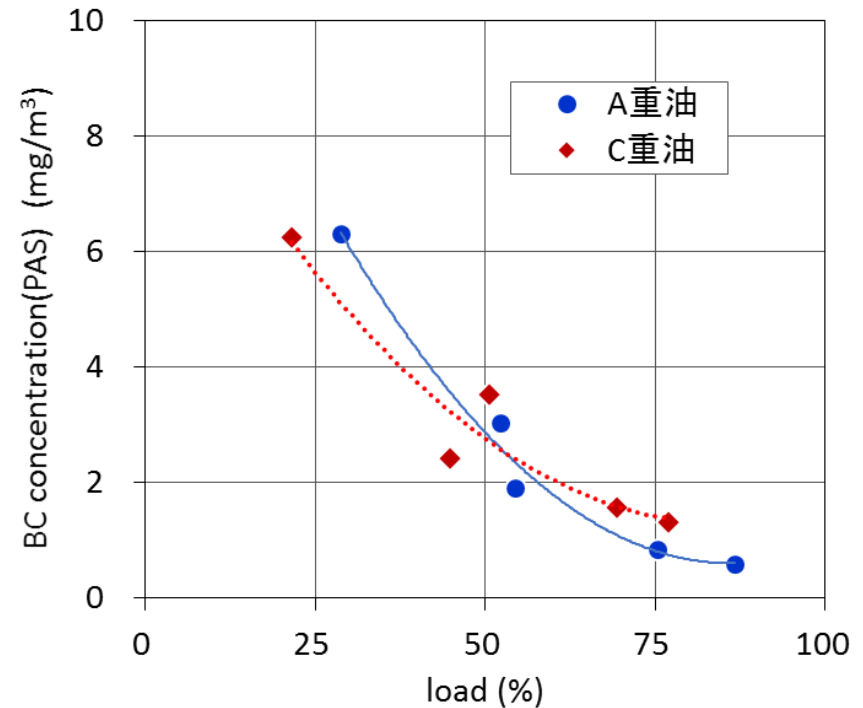
# 実船でのBC計測例



・海洋大の1275kW 2ストロークエンジンと同様、BC濃度は低かった

・一般A重油とC重油の比較  
→ 2ストロークエンジンでは、燃料油転換によるBC削減効果はほとんどない(?)

・計測環境は、装置にとってかなり厳しく、防震、冷却など工夫が必要である。



# まとめ

- ◆ IMOでのBCに関する議論は、定義についてはMEPC68で基本合意に至った。今後、各国での計測スタディ実施の段階に入り、計測法について審議される。
- ◆ 候補に挙げられている計測器は大気観測用であったり、排ガス計測用であっても自動車分野などでの利用が主であり、船用エンジンや残渣油使用での計測例が少ない。また、実際には入手しにくく、非常に高価な計測器などもあるため、検討に十分な計測データの収集が重要である。
- ◆ PM中のEC量との相関はPAS法による計測結果が最も高かった。しかし、C重油使用時や長時間の計測などサンプリングラインの汚れやすい条件では、データの精度が低下する。装置のロバスト性、計測の簡便さも含めて考えると、フィルタスモークメータが最も再現性のある計測が可能と予測される。

# まとめ

- ◆ いずれのBC計測法も、使用燃料やエンジンの種類により、サーマルオプティカル法によるEC量との関係が変わる可能性が示唆された。また、サーマルオプティカル法の適用可能範囲があることも示唆されたことから、BC計測装置による計測値を質量濃度へ換算する係数の決定には、さらに検討が必要である。

## 謝 辞

本研究の一部は、国土交通省からの受託研究「船舶から排出されるブラックカーボン排出状況調査研究業務」において実施したものである。この調査にあたっては国土交通省のご指導並びに関係各位のご協力を賜りました。ここに厚くお礼申し上げます。

本研究の遂行にあたりまして、2ストロークエンジンの実験では、東京海洋大学の塚本達郎教授、佐々木秀次助手および塚本研究室の皆様、実船における計測実験の実施にあたりましては、東海運及びパシフィックシーガル乗組員の方々に多大なご協力と貴重なご意見を頂きました。また、エイヴィエルジャパン株式会社、株式会社司測研、東京ダイレック株式会社の各社には、ブラックカーボンの計測装置に関する技術的協力、情報提供を頂きました。

ご協力頂きました皆様に対し、ここに心からのお礼を申し上げます。