

PS-17 船用ディーゼル実験機関から排出される元素状炭素 (EC) の計測 プロトコルの検討

環境・動力系 *中村 真由子、大橋 厚人、益田 晶子、高橋 千織、西尾 澄人

1. はじめに

近年、気候変動の原因物質として大気中の温室効果ガスだけでなく、微粒子にも注目が集まっている。特に微粒子の一つであるブラックカーボン(BC)については、雪氷上に積もった場合に融解を促進することが懸念されている。そこで国際海事機関(IMO)では、北極海域における船舶由来の BC による環境影響について検討を開始し、2015年に BC の定義を決定した^{1,2)}。その定義によると、BC は炭素燃料を燃焼したときに火炎中で形成される炭素状物質で、強い光吸収特性、熱安定性(気化温度が 4000K に近い)、水・有機溶剤への不溶性、微小球状粒子の集合体という 4 つの物理的性質によって規定されている。定義に従うと、BC は元素状炭素(Elemental Carbon, EC)に相当する。

BC を計測する方法はいくつかあり³⁾、現在計測スタディが実施されている。IMO が掲げる計測方法は、BC の光吸収性もしくは耐熱性を利用し、換算係数で質量濃度を算出するものである。唯一、直接的に EC を計測する方法として、排ガス中の粒子状物質(PM)を捕集し、これを分析するサーマルオプティカル法(Thermal Optical Analysis, TOA)がある^{4,5)}。しかし、TOA 法には 2 種類の光学補正法と、複数の昇温プロトコルが存在する。環境省の PM2.5 成分測定マニュアル⁶⁾では、昇温プロトコルに代表的な方法のひとつである IMPROVE 法、光学補正法には反射法を推奨しているが、環境大気試料の分析を前提としているため、船舶由来の試料に適しているか定かではない。そこで本報告では、船用ディーゼル機関の排ガス試料に適した TOA 法による EC 分析の検討を行うことを目的とし、プロトコル間での計測値の比較を行うとともに、BC 計測器の BC 値との比較を行った結果を報告する。

2. 実験装置および実験方法

表 1 に供試機関および使用燃料を示す。各供試機関において船用特性および発電特性で負荷率を変えて運転した。計測および TOA 分析用試料の捕集は、各負荷に設定後、一定時間運転を行い、機関が安定した状態で行った。

TOA 分析用試料の捕集には、分流希釈システム(JIS B 8008-1:2000 準拠)を使用した⁶⁾。試料は、PM 計測法の手順に従い、石英フィルタ(Pall 社, 2500QAT-UP)を用いて行い、各条件二回ずつ捕集した。

EC の計測は TOA 法を用いたカーボンエアロゾル分析装置(Sunset Laboratory 社, Model 5)によって行った。TOA 法は石英フィルタに捕集したスートの炭素成分を温度および雰囲気

の違いによって遊離させ、有機炭素(Organic Carbon, OC)と EC に分離し、計測する方法である。遊離した炭素は水素炎イオン化検出器 (FID)によって定量される。OC の中には計測中に炭化する成分、熱分解炭素(Pyrolyzed C, PC)があり、EC を過大評価してしまうため、レーザー光をフィルタに照射し、反射率または透過率を計測することによって、PC 分の補正を行う。本報告で検討した、代表的な 2 種類の昇温プロトコルを表 2 に示す。

BC 計測器は光音響法(PAS 法)を用いたマイクロストセンサ(AVL 社, MSS483)を使用した。

表 1 供試機関および燃料

機関	A(海技研)	B(海技研)	C(東京海洋大)
型式	4 ストローク 中速	4 ストローク 中速	2 ストローク 低速
定格出力	257 kW	750 kW	1275kW
定格回転数	420rpm	1000rpm	162rpm
燃料噴射方式	機械式	電子制御	電子制御
燃料(S 分%)	LSA(0.08%) C(2.29%)	LSA(0.08%)	LSA(0.085%) C(2.69%)

表 2 TOA 法の昇温プロトコル

炭素 フラクション	IMPROVE		NIOSH	
	設定温度	分析雰囲気	設定温度	分析雰囲気
OC1	120°C	He	310°C	He
OC2	240°C	He	475°C	He
OC3	450°C	He	615°C	He
OC4	550°C	He	870°C	He
EC1	550°C	98%He+2%O ₂	550°C	98%He+2%O ₂
EC2	700°C	98%He+2%O ₂	625°C	98%He+2%O ₂
EC3	800°C	98%He+2%O ₂	700°C	98%He+2%O ₂
EC4	-	-	775°C	98%He+2%O ₂
EC5	-	-	850°C	98%He+2%O ₂
EC6	-	-	870°C	98%He+2%O ₂

3. 実験結果

3-1. プロトコル間の比較

図 1 に IMPROVE 法と NIOSH 法による EC 分析値の比較を示す。ここでの比較は、PC 分の補正はせず、昇温方法のみを検討する。横軸に IMPROVE 法の EC フラクションの合計値、縦軸に NIOSH 法の EC フラクションの合計値または EC フラクションの合計値に OC4 を加えた値をプロットした。OC4 を加えると IMPROVE 法と NIOSH 法による分析値はよく一致した。様々な大気環境試料について IMPROVE 法およ

びNIOSH法による分析値を検討した報告によると⁷⁾、NIOSH法のOC4はECに分類すべきであると指摘している。船用ディーゼル機関から排出されるOC、ECの分類に対しても同様の結果が得られた。

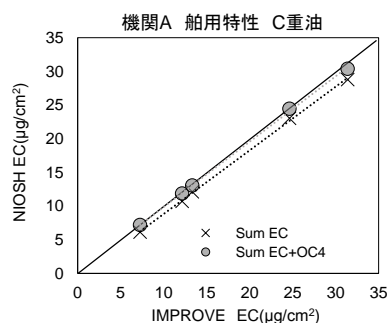


図1 IMPROVE法とNIOSH法の比較

3-2. PAS法によるBC計測値との比較

図2にBC計測器(PAS法)によるBC値とTOA法によるEC値の比較を示す。C重油を使用した機関Aの結果(図2a左)では、TOA法のプロトコルによらず、BCよりもECの値が大きくなっていった。またBCとの相関は、大気試料で推奨されている反射法⁵⁾よりも透過法によるECの方が強かった。A重油を使用した機関AおよびBの結果(図2a右、図2b)で

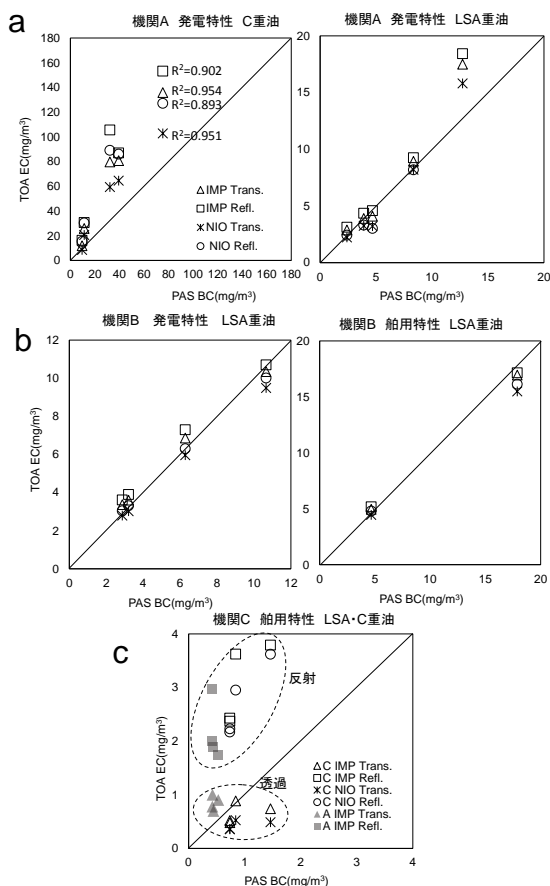


図2 PAS法(BC)とTOA法(EC)の比較

a:機関A b:機関B c:機関C

は、プロトコルによらず計測値がよく一致した。一方、機関Cの結果(図2c)では、燃料の種類によらず、光学補正法によって大きく傾向が異なった。透過法によるECは、相関は弱かったがBCと近い値を示した。反射法によるECは、相関は比較的強かったが、BCよりも多くECを評価していた。

このように、図2a右および図2bではプロトコル間の違いも小さく、BCとECの値にもよい一致が見られたが、図2a左、図2cではプロトコル間の違いに加えて、BCの結果と違いがあった。これらの理由について、PM中に存在する共存物質(たとえば硫酸塩や潤滑油成分)や粒径分布の影響について検討する必要があると考えられる。しかし、機関および燃料の種類でも傾向が異なり、現時点のデータでは十分な議論ができないため、今後もデータの蓄積と検討を継続する必要がある。

4. まとめ

昇温プロトコル間の比較を行った結果、TOA法のNIOSH法は船用ディーゼル機関から排出されるECに対して、大気環境試料同様に過小評価していることがわかった。NIOSH法での計測の際は注意が必要である。BC計測器(PAS法)との比較の結果、機関A・C重油(発電特性)の結果においては、PAS法と透過法が良い相関を示していたが、PAS法よりも大きい値であった。機関AおよびB・LSA重油(発電特性および船用特性)の結果は、プロトコルによらずPAS法の結果とよく一致した。機関C・LSA重油およびC重油(船用特性)の結果では光学補正法の違いによって、傾向が大きく異なっていた。

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」および日本財団の助成事業である(一財)日本船舶技術研究所協会の「2015年度大気汚染防止基準整備のための調査研究(大気汚染防止基準整備プロジェクト)」により実施された。また本研究の実施においては、東京海洋大学塚本達郎教授、佐々木秀次助手、エイヴィエルジャパン株式会社、東京ダイレック株式会社の方々にご協力頂いた。

参考文献

- 1) MEPC 68/21, Report of the MEPC 68, (2015)
- 2) 高橋：日本船舶海洋工学学会誌 KANRIN, 66, (2016)
- 3) A.Petzold et al., Atmos. Chem. Phys., 13, 8365-8379(2013)
- 4) US EPA, Sunset Carbon Evaluation Project _Quality Assurance Project Plan (QAPP), 2011
- 5) 大気中微小粒子状物質(PM2.5)成分測定マニュアル, 炭素成分測定方法(サーマルオプテカル・リフレクタンス法)第2版, <https://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual.html>
- 6) 大橋他：日マリ学誌, 45(3), 126-131(2014)
- 7) Judith C. Chow et al. : Aerosol Sci. Technol., 34(1), 23-34 (2001)