

微小粒子状物質の炭素分析におけるガス状有機炭素の影響

山 神 真 紀 子 , 池 盛 文 数 , 中 島 寛 則

Sampling Artifact Estimates for PM_{2.5} Organic Carbon.

M a k i k o Y a m a g a m i , F u m i k a z u I k e m o r i ,
H i r o n o r i N a k a s h i m a

はじめに

2009年9月に環境省より微小粒子状物質 (PM_{2.5}) に関する環境基準が告示され、2011年7月に「微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の成分分析ガイドライン」が通知された。そのガイドラインの中で、炭素成分分析にはサーマル光学・リフレクタンス法 (IMPROVE プロトコル) を用いることが基本とされている。炭素成分分析用の試料採取には石英繊維フィルターを用いるが、サンプリング中に石英繊維フィルターにガス状の有機炭素 (OC: organic carbon) が吸着することが知られている¹⁾。PM_{2.5}を測定した場合には、その量は地点によって OC として測定される量の 30~60%を占めること等が報告されている²⁾。

そこで、名古屋市内でFRM サンプラーを用いてPM_{2.5}を採取した場合に、ガス状 OC の影響がどの程度あるのか検討を行ったので報告する。

方法

1. 調査地点と調査期間

調査は、名古屋市の南部に位置し、東西に延びる国道23号の北側約110mにある名古屋市環境科学研究所 (南区豊田) の4階建て屋上 (地上約15m) で行った (Fig.1)。調査期間は2007年11月から2008年9月まで行い、計173日分のサンプルを採取した。

2. 測定方法

PM_{2.5}の採取にはR&P社製FRM Model 2000を2台用いた。流速は16.7 L/minである。採取時間は24±1時間が原則となっており、今回の測定では、9:30から翌日の9:00までの23.5時間採取した。採取は原則として日曜日9:30から金曜日9:00までの週5検体とした。採取後直ちに回収するため、採取終了日が休日や祝日



Fig.1 測定地点

となる場合は採取しなかった。Fig.2に示すように、1台のサンプラー (FRM1) には PTFE 製フィルター (PALL 社製; Teflo) (P_F) と、その下にバックアップフィルターとして石英繊維フィルター (PALL 社製; PALLFLEX 2500QAT-UP) (Q_{BP}) をセットした。もう1台 (FRM2) には石英繊維フィルターを2枚 (Q_F と Q_{BQ})

セットした³⁾。石英繊維フィルターで採取したサンプルは、採取後、直ちに-25°Cで保存した。

炭素成分の分析には、石英繊維フィルターを用いて、熱分離・光学補正法の Sunset 社製 Carbon Analyzer により IMPROVE プロトコルで測定した。光学補正は反射光強度によって行った。なお、暫定マニュアル(改訂版)⁴⁾では、採取前に石英繊維フィルターの加熱を行うことが記されているが、今回の採取には加熱前処理を行わなかった。

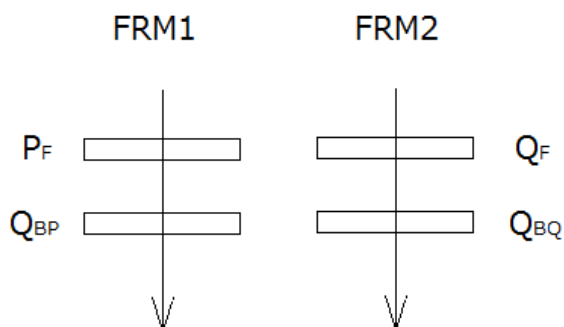


Fig.2 採取方法 ; P_F : PTFE フィルター, Q_F : 石英繊維フィルター, Q_{BP} : PTFE フィルター後のバックアップ用石英繊維フィルター, Q_{BQ} : 石英繊維フィルター後のバックアップ用石英繊維フィルター 流速 16.7 L/min

結果と考察

1. 炭素成分測定結果

石英繊維フィルターQ_F上に捕集された炭素成分濃度と、PTFE フィルターのバックアップ Q_{BP}上に捕集された炭素成分濃度、石英繊維フィルターのバックアップ Q_{BQ}上に捕集された炭素成分濃度の、全サンプル (n=173) における平均値と標準偏差を Table1 に示す。

測定した全サンプル (n=173) における OC (Q_F) 濃度の平均値 (±標準偏差) は 4.0(±2.2) μg/m³であった。この値は、2009年度、2010年度に名古屋市内で調査⁵⁾した、のべ6地点の OC 濃度年平均値 3.4~4.5 μg/m³とほぼ同程度であった。

測定した全サンプル (n=173) における OC (Q_{BP}) 濃度の平均値 (±標準偏差) は 1.4(±0.4) μg/m³であった。この値は OC (Q_F) 濃度の 33%を占めた。これは文献値²⁾の低い値と同程度の値である。OC (Q_{BP}) はサンプリング中に捕集されるガス状 OC と、前段の PTFE フィルター (P_F) 上に捕集された粒子状 OC

Table.1 全サンプル (n=173) における採取方法別の炭素成分濃度の平均値と標準偏差

Filter	OC(μg/m ³)	EC(μg/m ³)
Q _F	4.0 ±2.2	2.3 ±1.5
Q _{BP}	1.4 ±0.4	0.0 ±0.0
Q _{BQ}	0.6 ±0.4	0.0 ±0.0

がサンプリング中に気化したものを合わせた OC と考えられる⁶⁾。粒子状の OC が気化したものは粒子状 OC として見積もられるべきであるが、ここでは分けて測定することができない。OC (Q_{BP}) をアクティブブランクとして粒子状 OC 濃度 (OC (Q_F-Q_{BP})) を算出すると、2.7(±2.0) μg/m³となった。

測定した全サンプル (n=173) における OC (Q_{BQ}) 濃度の平均値 (±標準偏差) は 0.6(±0.4) μg/m³であった。この値は OC (Q_F) 濃度の 15%を占め、OC (Q_{BP}) 濃度の約半分であった。

なお、元素状炭素 (EC) はバックアップフィルター (Q_{BP}, Q_{BQ}) からは検出されなかった。

次に、OC (Q_F) と OC (Q_{BP}) の関係を Fig.3 に示す。OC (Q_F) 濃度が高いと OC (Q_{BP}) が高くなる傾向が見られたが、OC (Q_F) 濃度に対する割合は一定ではなかった。OC (Q_{BP}) 濃度は 2.5 μg/m³程度で頭打ちになっていることから、一定量以上のガス状 OC は捕集されないことが推定される。

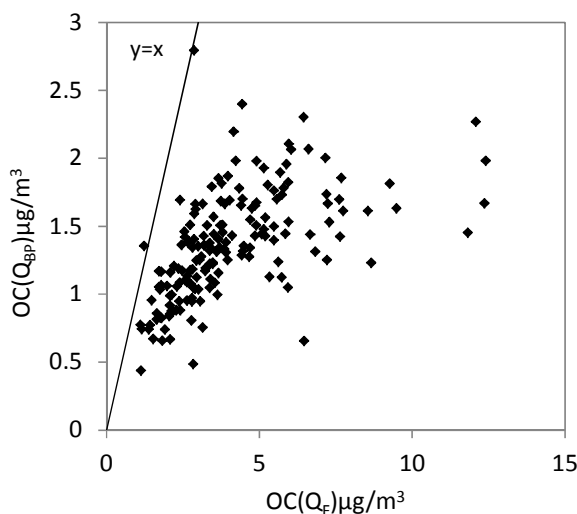


Fig.3 OC (Q_F) と OC (Q_{BP}) の関係

次に、OC (Q_{BP}) と OC (Q_{BQ}) の関係を Fig.4 に示す。OC (Q_{BP}) 濃度が高いと OC (Q_{BQ}) 濃度が高くなる傾向が見られたが、OC (Q_{BQ}) 濃度に対する割合は一定ではなかった。また、ほとんどの場合で OC (Q_{BQ}) が OC (Q_{BP}) よりも少なかったことから、OC (Q_{BQ}) は前段の石英繊維フィルター (Q_F) で捕集しきれなかったガス状 OC と考えられる。なお、OC (Q_{BP}) 濃度より OC (Q_{BQ}) 濃度が高い場合が 5 サンプル (全体の 3%) あった。これは、サンプリング前の Q_{BQ} のフィルターブランクが Q_{BP} よりも大きかった可能性が考えられる。

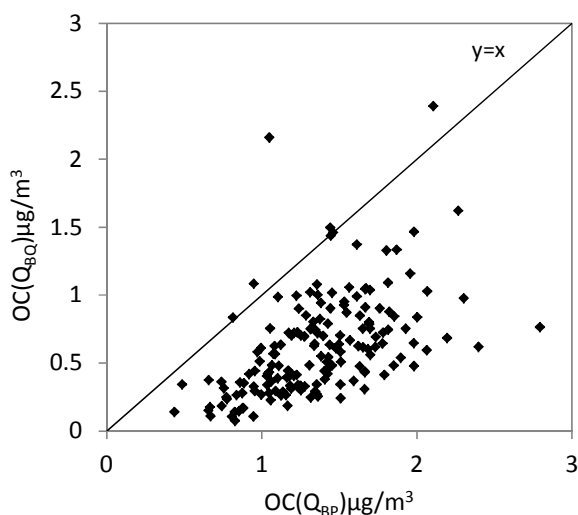


Fig.4 OC (Q_{BQ}) と OC (Q_{BP}) の関係

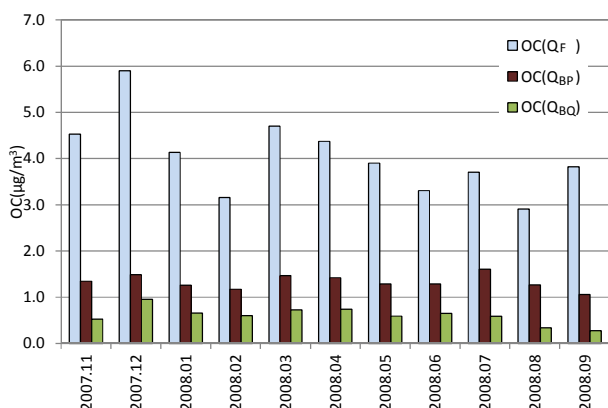


Fig.5 OC (Q_F), OC (Q_{BP}), OC (Q_{BQ}) の月平均濃度の推移

2. 季節変動

OC (Q_F), OC (Q_{BP}), OC (Q_{BQ}) の月平均濃度の推移を Fig.5 に示す。

OC (Q_F) の月平均濃度は 2.9~5.9 µg/m³ で、初冬季に高く夏季に低い変動を示した。OC (Q_{BP}) の月平均濃度は 1.1~1.6 µg/m³, OC (Q_{BQ}) の月平均濃度は 0.3~1.0 µg/m³ で、OC (Q_{BP}) と OC (Q_{BQ}) は明瞭な季節変動は示さなかった。OC (Q_{BP}) / OC (Q_F) 比は 12 月が最も低い 0.25, 8 月が最も高い 0.44 となり、夏季に若干高くなる傾向が見られた。OC (Q_{BQ}) / OC (Q_F) 比は 9 月が最も低い 0.07, 6 月が最も高い 0.20 となったが、明瞭な季節変動は示さなかった。

3. OC フラクション

OC は分析時に温度条件 (OC1, OC2, OC3, OC4) と光学補正 (OP) によって、5 つのフラクションに分けられる。OC (Q_F), OC (Q_{BP}), OC (Q_{BQ}) のフラクション別の濃度を Fig.6 に示す。

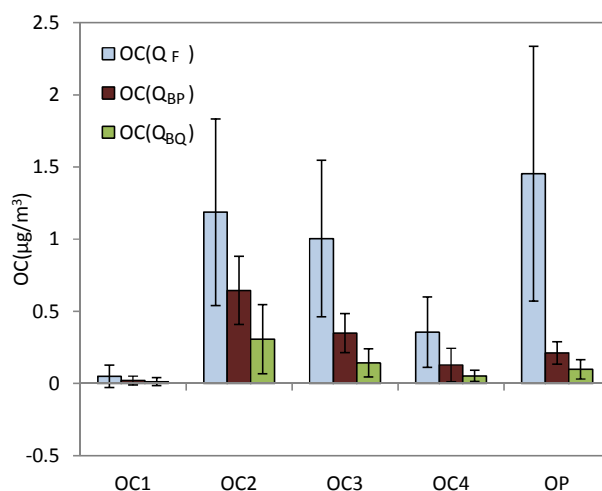


Fig.6 OC (Q_F), OC (Q_{BP}), OC (Q_{BQ}) のフラクション別濃度

OC (Q_F) 濃度は、OP が最も高く、次いで OC2, OC3 の順で高い。一方、OC (Q_{BP}) 濃度、OC (Q_{BQ}) 濃度では最も高いフラクションは OC2 で、それぞれの総 OC に対する割合は約 50% であった。ガス状 OC として検出されているものは、比較的低温の低い条件で検出されることがわかった。次いで OC3, OP の順で高くなっており、OC (Q_F) のフラクションの傾向とは一致していなかった。

ま と め

名古屋市において FRM サンプラー（流速 16.7 L/min）を用いて PM_{2.5}を採取した場合に、OCとして検出されるもののうち、平均で33%がガス状のOCであることがわかった。ガス状のOCと、通常PM_{2.5}のOCとして検出されるOC（Q_F）の間には相関関係はあるものの、その割合は一定ではなかった。また、ガス状のOCのフラクションはOC2が最も多く、OC（Q_F）とは異なる傾向が見られた。

（本研究の一部は、2011年度第52回大気環境学会年會において発表した。）

謝 辞

本研究を行うにあたり、有益なご助言を賜りました、元兵庫県立健康環境科学研究センターの小坂浩氏、財団法人日本自動車研究所の萩野浩之氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 浮遊粒子状物質対策検討会: 浮遊粒子状物質汚染予測マニュアル, 初版, 東洋館出版社, p.357 (1997)
- 2) Dabek-Zlotorzynska, E., Dann, T.F., Martinelango, P.K., Celso, V., Brook, J.R., Mathieu, D., Ding, L., Austin, C.C.: Canadian National Air Pollution Surveillance (NAPS) PM_{2.5} speciation program: Methodology and PM_{2.5} chemical composition for the years 2003-2008, *Atmospheric Environment*, **45**, 673-686 (2011)
- 3) Cabada, J. C., Pandis, S. N., Subramanian, R., Robinson, A. L., Polidori, A., and Turpin, B. : Estimating the Secondary Organic Aerosol Contribution to PM_{2.5} Using the EC Tracer Method, *Aerosol Science and Technology*, **38**, 140-155(2004)
- 4) 環境庁: 大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})測定方法暫定マニュアル (2000)
- 5) 名古屋市環境科学研究所: 平成22年度PM_{2.5}に係る実態調査報告書 (2011)
- 6) Watson, J. G., Chow, J. C., Chen, L. W. A., and Frank, N. H.: Methods to assess carbonaceous aerosol sampling artifacts for IMPROVE and other long-term networks, *Journal of the Air & Waste Management*