

# 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<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub>) 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<sub>2.5</sub>) 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法・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, サンプル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<sup>1)</sup>. PM<sub>2.5</sub>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<sup>2)</sup>.

そこで, 名古屋市内で FRM サンプラーを用いて PM<sub>2.5</sub> 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 15 m) 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<sub>2.5</sub>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

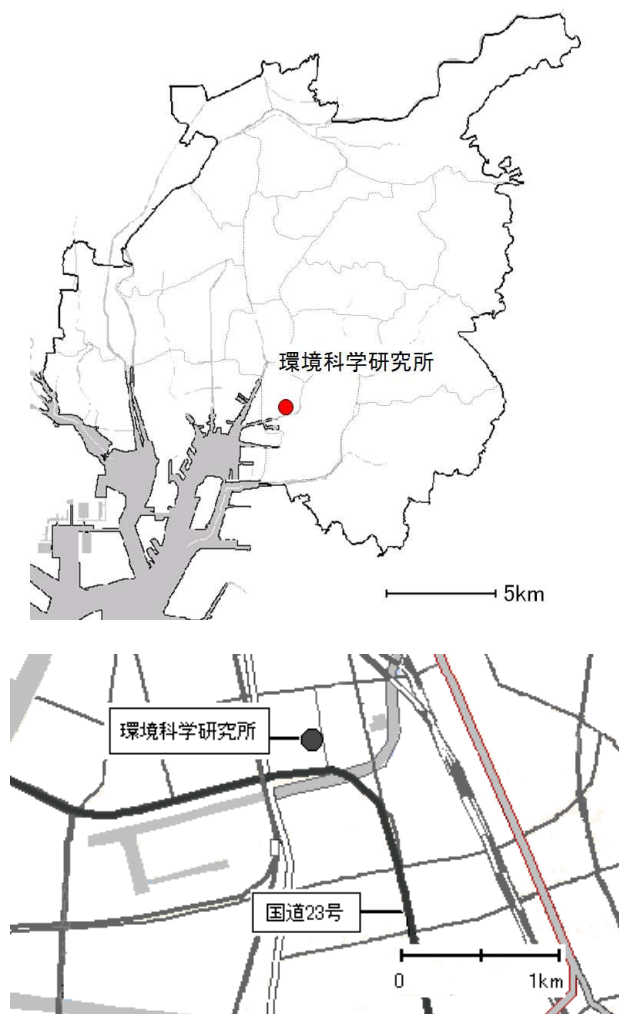


Fig.1 測定地点

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<sub>F</sub>) 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<sub>BP</sub>) 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<sub>F</sub> と Q<sub>BQ</sub>)

セットした<sup>3)</sup>。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℃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）<sup>4)</sup>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。

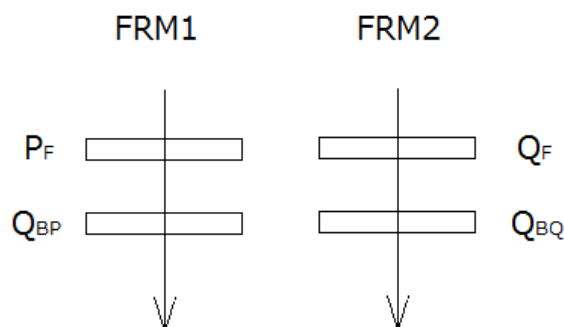


Fig.2 採取方法；P<sub>F</sub>：PTFE フィルター，Q<sub>F</sub>：石英繊維フィルター，Q<sub>BP</sub>：PTFE フィルター後のバックアップ用石英繊維フィルター，Q<sub>BQ</sub>：石英繊維フィルター後のバックアップ用石英繊維フィルター 流速 16.7 L/min

## 結果と考察

### 1. 炭素成分測定結果

石英繊維フィルターQ<sub>F</sub>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<sub>BP</sub>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<sub>BQ</sub>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<sub>F</sub>) 濃度の平均値 (±標準偏差) は 4.0(±2.2) μg/m<sup>3</sup>であった。この値は、2009 年度、2010 年度に名古屋市内で調査<sup>5)</sup>した、のべ 6 地点の OC 濃度年平均値 3.4~4.5 μg/m<sup>3</sup>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<sub>BP</sub>) 濃度の平均値 (±標準偏差) は 1.4(±0.4) μg/m<sup>3</sup>であった。この値は OC (Q<sub>F</sub>) 濃度の 33%を占めた。これは文献値<sup>2)</sup>の低い値と同程度の値である。OC (Q<sub>BP</sub>) 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<sub>F</sub>) 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 <sup>3</sup> ) | EC(μg/m <sup>3</sup> ) |
|-----------------|------------------------|------------------------|
| Q <sub>F</sub>  | 4.0 ±2.2               | 2.3 ±1.5               |
| Q <sub>BP</sub> | 1.4 ±0.4               | 0.0 ±0.0               |
| Q <sub>BQ</sub> | 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<sup>6)</sup>。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<sub>BP</sub>) をアクティブブランクとして粒子状 OC 濃度 (OC (Q<sub>F</sub>-Q<sub>BP</sub>)) を算出すると、2.7(±2.0) μg/m<sup>3</sup>となった。

測定した全サンプル (n=173) における OC (Q<sub>BQ</sub>) 濃度の平均値 (±標準偏差) は 0.6(±0.4) μg/m<sup>3</sup>であった。この値は OC (Q<sub>F</sub>) 濃度の 15%を占め、OC (Q<sub>BP</sub>) 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<sub>BP</sub>, Q<sub>BQ</sub>) からは検出されなかった。

次に、OC (Q<sub>F</sub>) と OC (Q<sub>BP</sub>) の関係を Fig.3 に示す。OC (Q<sub>F</sub>) 濃度が高いと OC (Q<sub>BP</sub>) が高くなる傾向が見られたが、OC (Q<sub>F</sub>) 濃度に対する割合は一定ではなかった。OC (Q<sub>BP</sub>) 濃度は 2.5 μg/m<sup>3</sup>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。

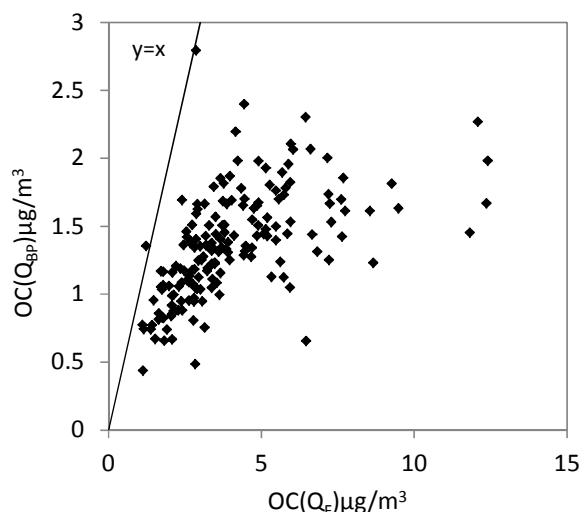


Fig.3 OC (Q<sub>F</sub>) と OC (Q<sub>BP</sub>) の関係

次に、OC (Q<sub>BP</sub>) と OC (Q<sub>BQ</sub>) の関係を Fig.4 に示す。OC (Q<sub>BP</sub>) 濃度が高いと OC (Q<sub>BQ</sub>) 濃度が高くなる傾向が見られたが、OC (Q<sub>BQ</sub>) 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<sub>BQ</sub>) が OC (Q<sub>BP</sub>) よりも少なかったことから、OC (Q<sub>BQ</sub>) は前段の石英繊維フィルター (Q<sub>F</sub>) で捕集しきれなかったガス状 OC と考えられる。なお、OC (Q<sub>BP</sub>) 濃度より OC (Q<sub>BQ</sub>) 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<sub>BQ</sub> のフィルターブランクが Q<sub>BP</sub> よりも大きかった可能性が考えられる。

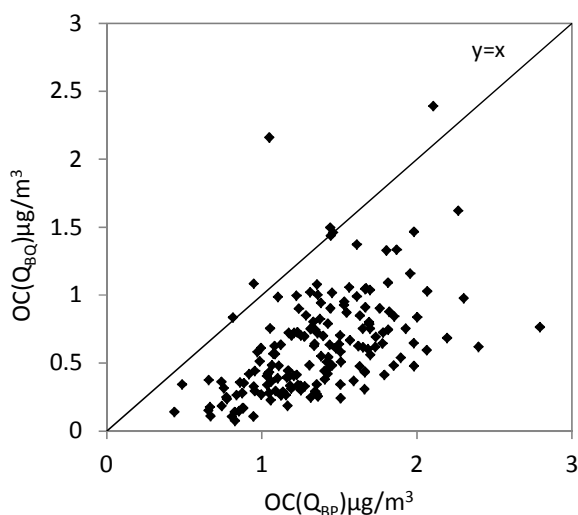


Fig.4 OC (Q<sub>BQ</sub>) と OC (Q<sub>BP</sub>) の関係

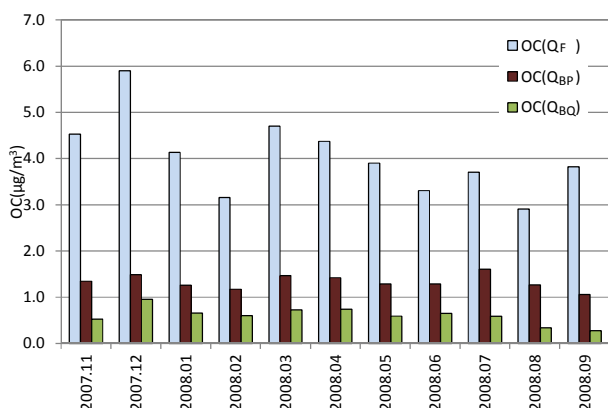


Fig.5 OC (Q<sub>F</sub>), OC (Q<sub>BP</sub>), OC (Q<sub>BQ</sub>) の月平均濃度の推移

## 2. 季節変動

OC (Q<sub>F</sub>), OC (Q<sub>BP</sub>), OC (Q<sub>BQ</sub>) の月平均濃度の推移を Fig.5 に示す。

OC (Q<sub>F</sub>) 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<sub>BP</sub>) の月平均濃度は 1.1~1.6 µg/m³, OC (Q<sub>BQ</sub>) の月平均濃度は 0.3~1.0 µg/m³ で、OC (Q<sub>BP</sub>) と OC (Q<sub>BQ</sub>) は明瞭な季節変動は示さなかった。OC (Q<sub>BP</sub>) / OC (Q<sub>F</sub>) 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<sub>BQ</sub>) / OC (Q<sub>F</sub>) 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<sub>F</sub>), OC (Q<sub>BP</sub>), OC (Q<sub>BQ</sub>) のフラクション別の濃度を Fig.6 に示す。

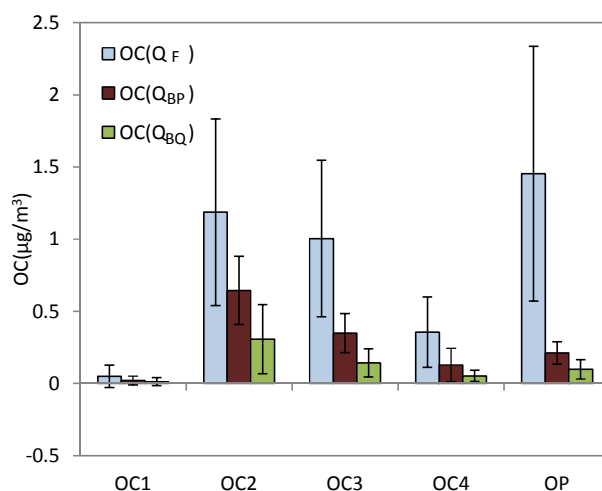


Fig.6 OC (Q<sub>F</sub>), OC (Q<sub>BP</sub>), OC (Q<sub>BQ</sub>) のフラクション別濃度

OC (Q<sub>F</sub>) 濃度は、OP が最も高く、次いで OC2, OC3 の順で高い。一方、OC (Q<sub>BP</sub>) 濃度、OC (Q<sub>BQ</sub>) 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 OC が多いことがわかった。次いで OC3, OP の順で高くなっており、OC (Q<sub>F</sub>) 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 回大気環境学会年会において発表した。）

## 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所の小坂浩氏、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., Celis, 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*