

大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置の開発

紀本電子工業株式会社

概要

大気中のエアロゾルを粒径別に、多種の化学成分を同時に測定できる大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置 (ACSA-12) を開発した。ACSA-12 では1時間毎に $PM_{2.5}$ ($<2.5 \mu m$), $PM_{10-2.5}$ ($10 \sim 2.5 \mu m$) をバーチャルインパクトで分粒した後、 $1 m^3$ の大気中のエアロゾルをテフロンフィルターに捕集し、これを $1 mL$ の水溶液に抽出する。抽出した溶液中の硝酸イオン (NO_3^-) と水溶性有機化合物 (WSOC) は紫外線吸収法、酸性度 ($\angle [H^+]$) は比色法、硫酸イオン (SO_4^{2-}) は比濁法で測定する。また、 $PM_{2.5}$ 、 $PM_{10-2.5}$ の重量はベータ線吸収法で測定するとともに $PM_{2.5}$ の光学的元素状炭素 (OBC) の測定も行う。ACSA-12 は季節毎の大気エアロゾルの化学的成分の詳細、輸送経路の解明に寄与できると考えている。

1. はじめに

$PM_{2.5}$ の実態調査、原因物質や生成メカニズムの解明を行う上で、 $PM_{2.5}$ のみならず $PM_{10-2.5}$ を含めた、大気中のエアロゾルの化学成分を粒径別に、且つ、連続に観測することが有用である。この目的の為に ACSA-12 を開発した。

2. 方法

質量濃度と OBC の測定

ACSA-12 は試料大気を PM_{10} インレットから捕集し、1時間毎に PM_f ($<2.5 \mu m$)、 PM_c ($10 \sim 2.5 \mu m$) をバーチャルインパクトで分粒した後、 $1 m^3$ の大気中のエアロゾルをそれぞれフッ素樹脂フィルターに捕集する (図 1)。捕集したエアロゾルをベータ線吸収法でエアロゾルの質量濃度を計測する。 $PM_{2.5}$ について吸湿・飛散による重量の変動を、測定時の試料湿度を用いて計算することにより、米国の $PM_{2.5}$ についての標準法である FRM 法 (24 時間サンプリングの後、温度 $21.5 \pm 1.5^\circ C$ 、相対湿度 $35 \pm 5\%$ の条件でのコンディショニング) と等価な値を算出させる。さらに、 PM_f のみ近赤外線を照射し、フィルターの反射率の減衰を測定することにより、光学的元素状炭素 (OBC) を測定する。

成分の分析

先に、 PM_c の成分を測定する。 PM_c スポットを移動させ、抽出器に採取試料を移動させ、溶媒を添加し、バイブレータで振動させ、エアロゾルの水溶成分を抽出し、測定セルに移動する。測定セルでは、レベルセンサーを使い、正確に $1 mL$ になるように抽出液を添加した。光源はキセノンフラッシュランプを、検出器はマルチチャンネル検出器を用いて、瞬時にスペクトルを測定する。 $250nm$ 付近の吸収から水溶性有機化合物 (WSOC) を測定し、 $200nm$ 付近の吸収から硝酸イオン (NO_3^-) を求めるのであるが、スペクトル解析を行い、ピーク分離を行う。次に、pH 指示薬であるプロモフェノールブルーを添加して、2つの極大吸収波長と等吸収点から溶液の pH を測定し、ブランクの pH との差より、酸性度の変化量 ($\angle [H^+]$) を測定する。この

後、硫酸バリウム生成のための懸濁安定化剤、続いて塩化バリウムを添加し、硫酸バリウムを生成させ散乱光を計測し、これにより硫酸イオン (SO_4^{2-}) を測定する。測定終了とともに、廃液を行い、洗浄液をセルに導入する。この時、押し下げ棒により、セル壁面についた硫酸バリウムの粒子を一緒に洗い流す (図 1)。

続いて、 PM_f スポットの成分を測定する。 PM_f スポットの成分を移動させ、抽器に採取試料を移動させ、以下、同様の操作を繰り返す。

測定項目と性能

下記に ACSA-12 における測定項目を説明する。

PM_f : 2.5μ 以下の微小粒子状物質 (水分を含む)

PM_c : 2.5μ 以上の粗大粒子状物質 (水分を含む)

PM_{10} インレットの場合

$$PM_c (W) = PM_{10-2.5} + PM_c (H_2O)$$

[$PM_c (X)$: PM_c 中に含まれる X 成分の質量濃度]

$$PM_c (H_2O) \doteq 0 \text{ と仮定し } PM_c (W) \doteq PM_{10-2.5} (W)$$

$$PM_f (W) = PM_{2.5} (W) + PM_f (H_2O)$$

[$PM_f (X)$: PM_f 中に含まれる X 成分の質量濃度]

微小粒子状物質 化学成分

$$PM_f = PM_f (\text{inorganic}) + PM_f (\text{organic}) + PM_f (\text{EC})$$

$$+ PM_{2.5} (H_2O)$$

$$PM_f = PM_f (NO_3^-) + PM_f (SO_4^{2-}) + PM_f (WSOC) + PM_f (WISOC)^*$$

$$+ PM_f (\text{EC}) + PM_f (H_2O) + PM_f (\text{Metal}) \dots\dots\dots$$

ACSA-12 の測定項目と仕様を表 1 に示す。ACSA-12 は標準で 14 の測定項目となり、オプションの気象項目を加えると 17 項目になる。

3. 結果

ACSA-12 の連続観測の結果

ACSA-12 を用いて、紀本電子工業本社ビル屋上 (大阪市天王寺区舟橋町) で 2011 年 9 月から観測を 1 日平均値として図 2 に示した。

表 1. ACSA-12 の測定項目と仕様

測定項目	測定対象	測定原理	測定範囲
PM _f 、PM _c PM _{2.5} (FRM等価)、 質量	PM _f 、 PM _c	β線吸 収法	0 ~ 1 mg/m ³
光学的元素 状炭素(OBC)	PM _f	近赤外散 乱法	0 ~ 10 μg/m ³
硝酸イオン	PM _f 、 PM _c	紫外吸光 光度法	0 ~ 100 nmol/m ³
水溶性 有機化合物	PM _f 、 PM _c	紫外吸光 光度法	0 ~ 10 μmol/m ³
酸性度 Δ[H ⁺] (Hイオン)	PM _f 、 PM _c	比色法	- 90 ~ 900 nmol/m ³
硫酸イオン	PM _f 、 PM _c	比濁法 (光散乱)	0 ~ 300 nmol/m ³
気象項目：温度、湿度、気圧 オプション：風向、風速、雨量、日射			

長期間に渡る観測の結果、週に1度程度、高いPM濃度が検出されている。しかし、同等のPM濃度を示しているにも関わらず、化学成分は時期によって異なっている。2011年11月29日はPM_{2.5}のNO₃⁻が非常に高濃度を示した。さらに2012年2月15日以降からPM_{2.5}にSO₄²⁻を含んだ大気エアロゾルが観測されるようになり、4月から5月にかけてはPM_{2.5}、PM_{10-2.5}双方に高濃度のNO₃⁻、SO₄²⁻を検出している。これは大気エアロゾルの輸送経路が季節によって変動している可能性を示している。当社は、さらに長期間ACSA-12を運用することで、大気エアロゾル化学成分の変動を捉え続けていく予定である。3月19日のPM_{2.5}中のNO₃⁻の日平均値は190nmol/m³に達した。SO₄²⁻ 57 nmol/m³ PM_{10-2.5}の硝酸イオンは44 nmol/m³であった。1時間平均値の最大は午前9時で415 nmol/m³であった。4月23~25日は黄砂が飛来しPM_{10-2.5}の日平均値が39 μg/m³となった。1時間平均の最大は54 μg/m³となった。

ACSA-12 と大阪府の実施したデータとの比較

ACSA-12 と大阪府が実施したPM_{2.5}の成分分析のデータ(公開データ)と比較した。成分分析はPM_{2.5}成分分析マニュアルに沿って測定されおり、フィルターで採取した後、IC法で分析されている。地点は松原北小学校(自排、大阪府松原市阿保1-16-3)で、紀本電子工業本社ビルとは直線で約10km離れている。フィルター捕集は

2011/11/4~11/17(秋)、2012/1/27~2/9(冬)、2012/3/9~3/22(春)の期間で、午前10時から、翌日9時の23時であったので、ACSA-12のデータをこれに合わせて平均化し相関を調べた。

PM_{2.5}中の硝酸イオンについては、秋、冬、春の3期間について相関を調べたところ、 $r^2=0.905$ と相関が高く、良好な結果であった(図3)。

PM_{2.5}中の硫酸イオンについては、春について相関を調べたところ、 $r^2=0.755$ と相関が高く、良好な結果であった(図4)。

4. おわりに

従来のサンプリングとラボへの持ち帰り分析では、毎日サンプリングを行い、1年間の成分分析をするのは大変な労力と費用が発生する。これを1シーズンに2週間のサンプリングでエアロゾル濃度が高いイベントに合わせてサンプリングを行うことが難しく、うまくピークに合わせてサンプリングができる場合と、ピークをとらえられない場合がある。また、疫学調査に使用する場合、エアロゾルの化学成分の年平均値が必要な場合があり、常時連続観測結果が必要となる。さらに、1日に1回の測定に比べ、高時間分解能で測定できるので、より、精緻な解析が可能である。このように、ACSA-12は、従来不可能であった化学成分の1時間毎に連続測定を可能とした。

今後、エアロゾルのモニタリングにおいて、日本各地や東アジア各地にACSA-12が設置されることにより、汚染状況の把握や発生源別寄与濃度の推定、大陸からの移流も含めたシミュレーションモデルの構築への応用等が期待される。

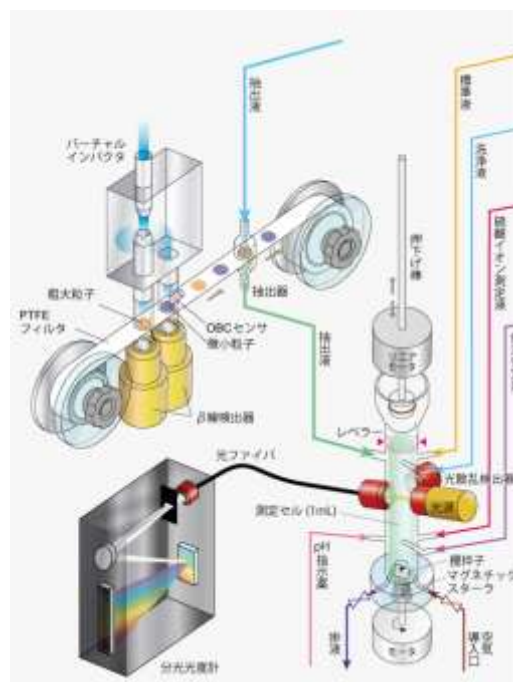


図 1. 計測部構造

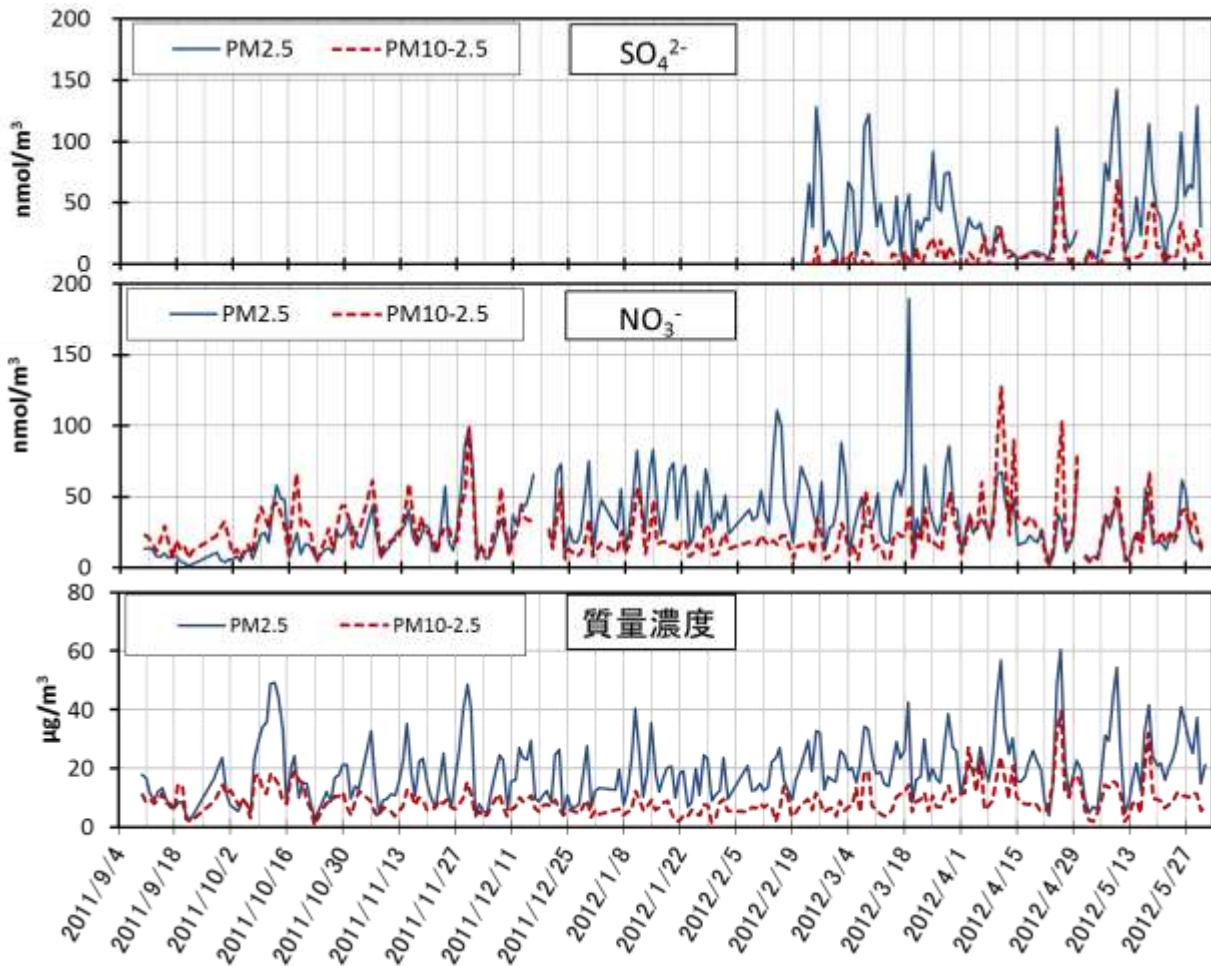


図2. 大阪市天王寺区におけるPM_{2.5}、PM_{10-2.5}中のSO₄²⁻とNO₃⁻の連続観測結果

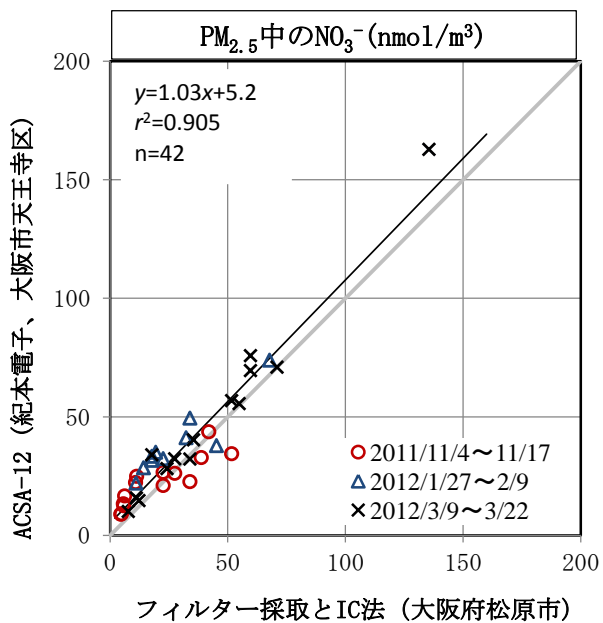


図3. PM_{2.5}中の硝酸イオン濃度におけるACSA-12とIC法の比較

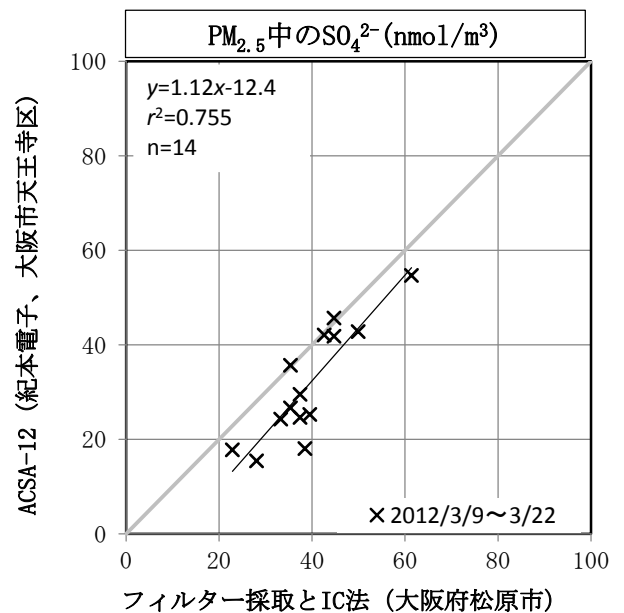


図4. PM_{2.5}中の硫酸イオン濃度におけるACSA-12とIC法の比較