

PM_{2.5}測定における採取時間の問題

○紀本英志¹⁾、植田明子¹⁾、辻本賢太¹⁾、三谷洋一¹⁾、戸矢崎保雄¹⁾、紀本岳志¹⁾
¹⁾紀本電子工業株式会社

はじめに

米国においてPM_{2.5}の化学成分の測定が計画された際に、従来のフッ素樹脂フィルター上への24時間大気採取では一旦フィルター表面に採取された硝酸塩などが時間経過と共に再飛散し減少するという問題が指摘され、炭酸カルシウムを塗布したアルカリデニューダーによりガス状の窒素酸化物などの酸性物質を除去した後に硝酸塩などを吸着するナイロンフィルターで採取することとなった。

本研究ではPM_{2.5}のフッ素樹脂フィルターの24時間採取型自動測定機による1日値と、1時間採取を基本とした自動測定機による1日平均値、および、大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置(ACSA-08)による硝酸濃度と水溶性有機物濃度(WSOC)の1日平均値を比較した。

結果と考察

【24時間採取型の測定機と1時間採取型の測定機の比較】

上記の装置を用いた観測を2011年9月10日～2012年8月29日の期間において行い、1時間採取型と24時間採取型のPM_{2.5}の質量濃度、及び、濃度差をプロットした(図1)。さらに、PM_{2.5}中の硝酸イオン濃度とWSOC濃度をプロットした。また、季節毎の平均濃度を表1に示す。期間のPM_{2.5}の質量濃度は比較的春に高く夏に低かった。一方、硝酸イオン濃度は冬に高く夏に低かった。次に、季節毎に、相関を調べた(図2)。1時間採取型と24時間採取型のPM_{2.5}の質量濃度は年間を通して良好な相関を示した。

硝酸イオン濃度(x)と1時間採取型と24時間採取型の濃度差(y)の相関を調べたところ、秋は $r^2=0.519$ 、冬 $r^2=0.251$ 、春 $r^2=0.476$ 、夏 $r^2=0.029$ 、全期間 $r^2=0.257$ となり、秋と春は相関があり、冬と夏は相関がなかった。これは、全般的に夏は、PM_{2.5}中の硝酸イオン濃度がもともと低く、再飛散している硝酸が少なく、PM_{2.5}に対する影響が少なかったものと思われる。冬に関して硝酸イオン濃度が高かったが、温度が低く、24時間採取型でも再飛散した量が少なかった為と思われる。

方法

24時間採取型の測定機(PM-717)はFRMサンプラーと同じ時間周期でフッ素樹脂フィルターを交換するとともに、試料大気を加熱しない乾燥ガスを添加することで相対湿度を35%以下に保ち、FRM法と極めて近い採取方法をとった上でベータ線式吸収法による質量測定を行い、24時間値を測定した。1時間採取型のベータ線式吸収法の測定機(ACSA-08 PM_{2.5}質量測定部)は、吸湿・飛散による質量の変動を、試料湿度から計算し補償する水分補正値を計算し、1日平均値を求めた。ACSA-08のPM_{2.5}中の硝酸は、1時間毎に試料大気1m³をフッ素樹脂フィルターに採取し、1mLの水溶液で抽出し紫外線吸収法によりPM_{2.5}中の硝酸濃度とWSOCを測定した。これらの装置を使い、紀本電子工業本社ビル屋上(大阪市天王寺区)で観測を行った。

表1. PM_{2.5}とPM_{2.5}中の硝酸イオン、WSOCの季節毎の平均値

期間	秋	冬	春	夏	全期間
	2011/9/10 -11/30	2011/12/1 -2012/2/29	2012/3/1 -5/31	2012/6/1 -8/29	2011/9/10 -2012/8/29
PM _{2.5} 24h採取型(μg/m ³)	13.5	13.2	18.0	11.6	14.3
PM _{2.5} 1h採取型(μg/m ³)	12.3	12.8	19.3	11.0	14.2
PM _{2.5} (1h) - PM _{2.5} (24h)(μg/m ³)	-1.18	-0.35	1.28	-0.61	-0.1
NO ₃ ⁻ (nmol/m ³)	21.9	41.5	30.3	12.2	26.5
WSOC(nmol/m ³)	185	306	358	87	242
データ数	51	77	85	82	244

これに対して、秋と春は硝酸イオン濃度の期間平均値が21.9、30.3nmol/m³で、1時間採取型で採取された硝酸が24時間採取型では再飛散した為、硝酸と濃度差において、相関があったものと考えられる。

硝酸塩が硝酸アンモニウム(分子量NH₄NO₃=80)であると推定して計算すると、硝酸イオン濃度が100 nmol/m³で、硝酸アンモニウムが8 μg/m³となる。一方、図2の春の濃度差(y)と硝酸(=x)の相関における回帰直線(y = 0.101x - 1.79)にx=100を代入すれば、y=8.41になり、上記の値に近い値となった。このことから、濃度差は硝酸塩の再飛散が大きく関与しているものと推測された。

WSOC濃度(x)と1時間採取型と24時間採取型の濃度差(y)の相関を調べたところ、秋は $r^2=0.503$ 、冬 $r^2=0.0492$ 、春 $r^2=0.116$ 、夏 $r^2=0.0497$ 、全期間 $r^2=0.101$ なり、秋のみ相関があり、冬、春、夏は相関がなかった。

硝酸塩、WSOC以外にも硫酸塩や塩化物も再飛散していることが考えられる。また、この再飛散量は、気温が高くなる昼間や夏に多く、24時間採取の開始終了時間によっても異なる。

大阪による硝酸塩エアロゾルの起源は、自動車排ガスなどからの窒素酸化物が大気中で酸化され硝酸ガスとなったものが(酸化速度:10~20%/hr)、アンモニアガスと反応して生じたものと推定される。自動車排ガスによるPM_{2.5}への影響を考える場合、フッ素樹脂フィルターによる24時間採取では、硝酸塩が再飛散し減少することを考慮すべきである。

【採取時間と化学成分の再飛散】

サンプリング時間を変えた時に、フィルター状の化学成分量が保存されるかどうかを調べた。24時間サンプリングした時、同一時間で4時間のサンプリングを6回行い24時間平均値を求めた時、1時間のサンプリングを24回行い24時間平均値を求めた時の結果を図3に示す。硫酸イオン濃度は比較的サンプリング時間を変えても変化が少なかったが、硝酸イオン、塩化物イオンの結果は1時間サンプリングに対して24時間サンプリングは大きく減少していた。

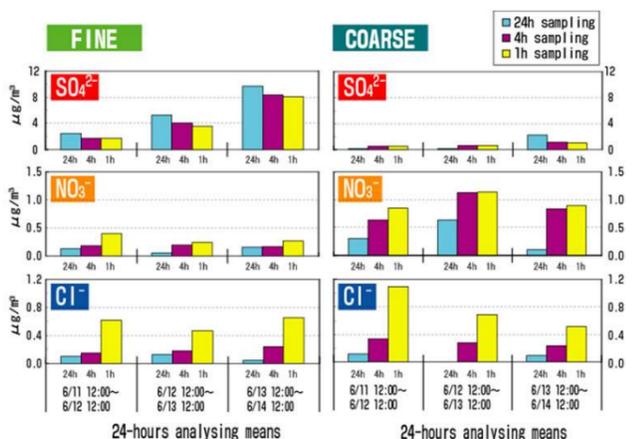


図3. フィルター上への大気採取時間と化学成分の再飛散

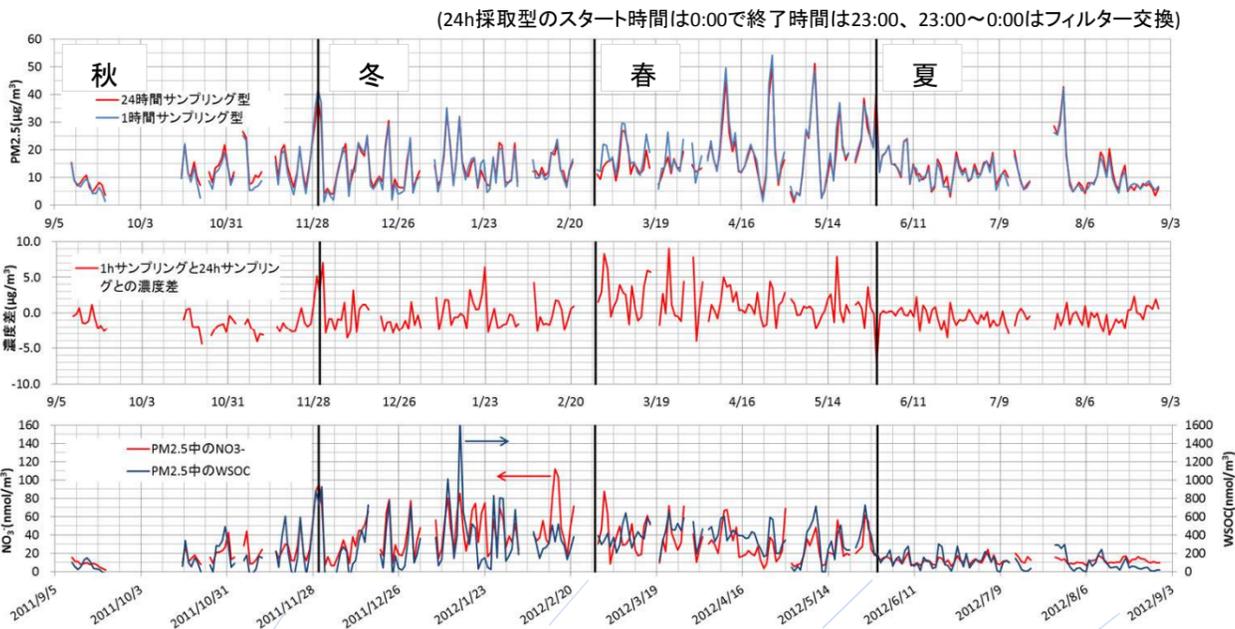


図1. 大阪市におけるPM_{2.5}とPM_{2.5}中の硝酸イオン、WSOCの連続測定結果

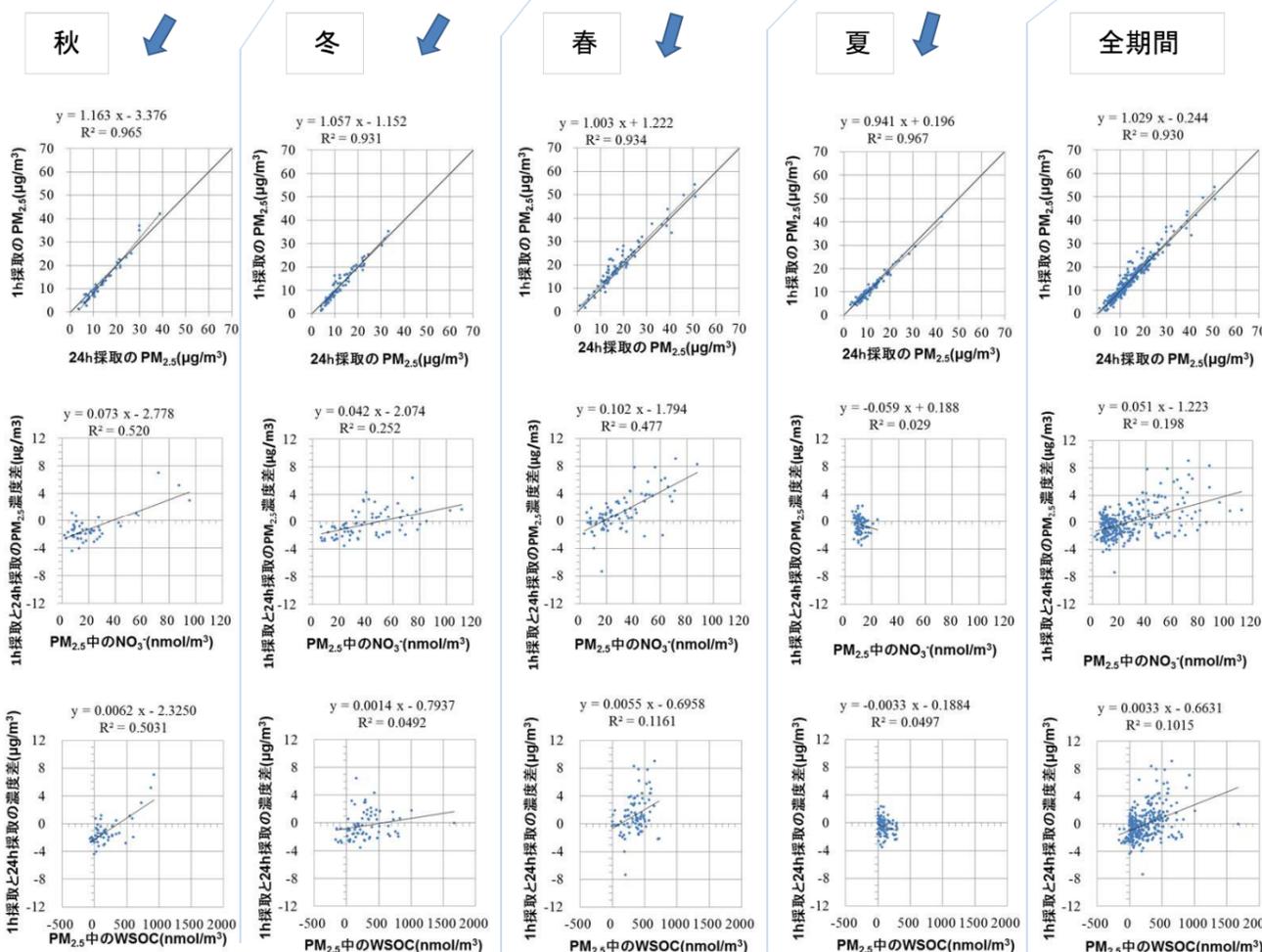


図2. 1h採取型と24h採取型のPM_{2.5}の質量濃度、及び、濃度差とPM_{2.5}中の硝酸イオン、WSOCの季節毎の相関