

大気粒子成分組成のブラックカーボンモニター測定値 に及ぼす影響評価

斉藤勝美¹、世良耕一郎²

¹秋田県健康環境センター環境部
010-0975 秋田県秋田市八橋字下八橋 191-42

²岩手医科大学サイクロトロンセンター
020-0173 岩手県岩手郡滝沢村字留が森 348-58

1 はじめに

大気中エアロゾルは大気質や“ヒト”の健康と気候変動に大きな影響を及ぼしており、国際的にエアロゾル研究の重要性が高まっている。特に、ブラックカーボンは粒径 $1\mu\text{m}$ 以下に分布するため、呼吸器への沈着による健康影響と、気候変動に関しては有機成分や硫酸塩と異なり太陽光を吸収し、大気を加熱して地球温暖化に直接効果を持つ物質である。また、ブラックカーボンは、有機炭素や硫酸塩等の二次エアロゾル生成の核として作用するため、人為起源エアロゾル濃度を支配する要因の一つとなっている。

現在、ブラックカーボンの測定には、フィルター捕集と光吸収特性を利用した PSAP (Particle/Soot Absorption Photometer, Radiance Research) や Aethalometer (Magee Scientific) が多く用いられている。しかしながら、光学手法によるブラックカーボンの測定では、有機成分、硫酸塩などの散乱性エアロゾルや粒径、さらにフィルター内多重反射の影響を受け、発生源、測定する場所、季節によりブラックカーボンの質量吸収係数が異なることが指摘されている¹⁻¹²⁾。また、ブラックカーボンの標準粒子が存在しないため、PSAP や Aethalometer の質量吸収係数は、熱光学法 (NIPSH5040) により測定された元素状炭素 (EC) をベースに推定されることが多い。

こうしたことから、散乱性エアロゾルの影響を受けにくい光学手法の高精度ブラックカーボン測定計の開発が求められ、(独) 科学技術振興機構の「革新技术開発研究事業、熱抽出によるブラックカーボン及びダストのリアルタイムモニターの開発研究 (平成 17 年度～19 年度)、研究代表者：日本カノマックス㈱」により高精度・高感度のブラックカーボン計 (モニター) が開発された。ここでは、光学手法によるブラックカーボンの測定精度に影響する大気粒子の成分組成が、開発したブラックカーボンモニター値に影響を及ぼすかの評価をするために、1)ブラックカーボンモニターで捕集した大気粒子の PIXE 法による元素分析、2)ブラックカーボンモニター値と熱光学法による EC 測定値との比較を行ったので、その結果を報告する。

2 開発したブラックカーボンモニターの概要

開発したブラックカーボンモニターは、従来の光学手法によるブラックカーボン計で問題となる光散乱性干渉成分（有機成分、硫酸塩、硝酸塩、塩化物塩、アンモニウム塩、水分）を 400°C で加熱したカラムで蒸発除去してブラックカーบอนを抽出し、ブラックカーボンによる LED 光源吸収をフォトダイオード検出器で計測するシステムである。また、ブラックカーボンをビーム状（エアロゾルジェット）にフォーカスしてフィルターに捕集する方式により、高感度でリアルタイムのブラックカーボン測定することが可能になっている。LED 光源とエアロゾルジェットを組合わせた高感度リアルタイムブラックカーボンモニターは、世界で初めての試みである。Fig. 1 に、開発したブラックカーボンモニターの概要を示した。

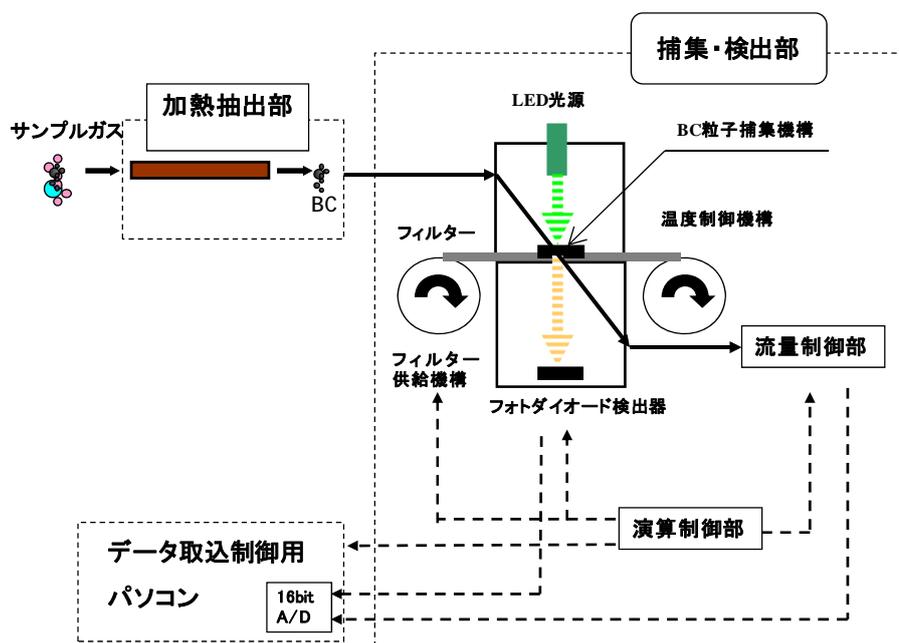


Fig. 1 Schematic diagram of black carbon measurement monitor.

3 開発したブラックカーボンモニターで捕集した大気粒子の元素分析

開発したブラックカーボンモニター値が大気粒子の成分組成に影響を受けているかを検討・評価するために、バッチ式のブラックカーボンモニターで捕集した大気粒子の元素分析を PIXE 法で行った。大気粒子は、東京大学先端科学技術研究センターで 2006 年 12 月 4 日と 5 日に、特殊テフロンフィルター（HORIBA TFH-47）で捕集した。また、大気粒子の捕集時に PSAP によるブラックカーボンの測定も行った。大気粒子の捕集では、1 μ m のサイクロンで 1 μ m 以上の粒子を除外し、400°C での加熱をした。捕集条件は捕集流量 1.0L/min、捕集時間は約 2 時間である。特殊テフロンフィルターに捕集した大気粒子の元素分析は、(社)日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトロンセンター（NMCC）で行った。

Fig. 2 と Fig.3 に、PSAP によるブラックカーボンの測定結果と大気粒子を捕集した時間帯を示す。ブラックカーボン濃度は、2006 年 12 月 4 日では 15 時～19 時、12 月 5 日は全般的に高くなっている。

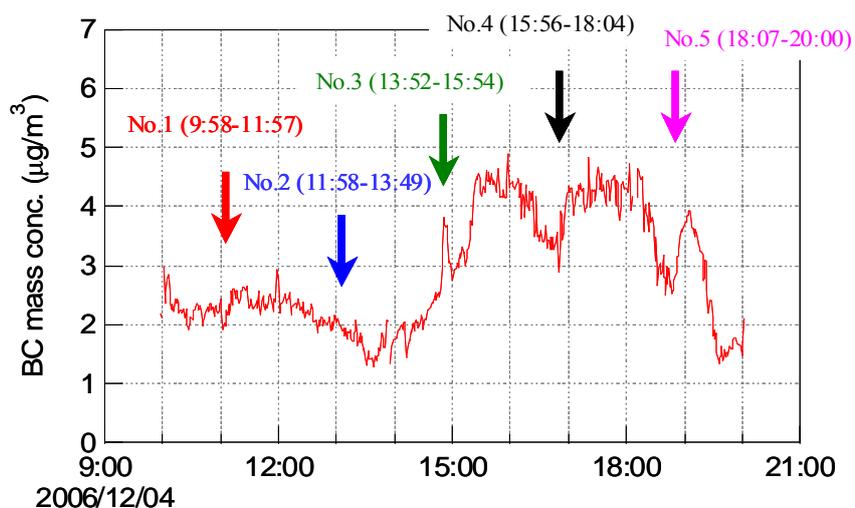


Fig. 2 Temporal variation of black carbon concentration by a PSAP (December 04, 2006).

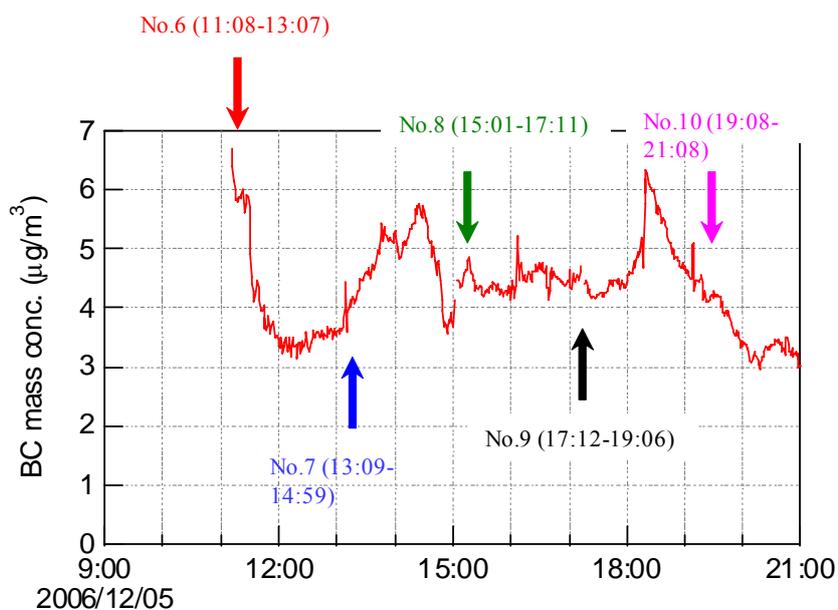


Fig. 3 Temporal variation of black carbon concentration by a PSAP (December 05, 2006).

Table 1 と Table 2 に、検出された元素の定量結果を示した。2006年12月5日に捕集した No.1 試料は No.2~No.5 試料とは異なり、No.1 試料のみ Si の濃度が高い。No.1 試料の捕集時の PSAP によるブラックカーボン濃度は、No.2 試料と同じく、しかも No.3~No.5 試料の 2/3~1/2 である。12月6日に捕集した No.6~No.10 試料は、12月5日に捕集した No.2~No.5 試料と同様の元素組成と濃度であるが、PSAP によるブラックカーボン濃度は12月5日に比べて高く、特に No.6 試料は $6\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えている。

Table 1 Elemental concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of atmospheric particles (sampling: December 04, 2006).

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
Na	0.47	0.26	0.41	0.21	0.12
Mg	ND	ND	ND	ND	ND
Al	0.25	ND	ND	ND	ND
Si	14.4	2.46	1.21	1.29	0.79
P	ND	ND	ND	ND	ND
S	0.26	ND	0.17	0.14	0.10
Cl	0.17	0.14	0.13	0.18	0.09
K	0.14	ND	0.10	0.22	0.28
Ca	0.25	0.21	0.17	0.20	0.12
Mn	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02
Fe	0.20	0.14	0.17	0.22	0.19
Ni	ND	ND	ND	ND	ND
Cu	<LOQ	0.01	<LOQ	0.01	ND
Zn	0.22	0.16	0.12	0.08	0.06
Br	0.01	0.01	ND	0.01	ND
Sr	ND	ND	ND	ND	ND
Pb	0.04	0.05	0.05	0.09	0.08
Total	16.42	3.46	2.54	2.66	1.85

<LOQ: Below limit of quantification; ND: Not

Table 2 Elemental concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) of atmospheric particles (sampling: December 05, 2006).

	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10
Na	ND	ND	0.27	0.50	0.39
Mg	ND	ND	ND	ND	0.13
Al	0.15	0.28	ND	ND	ND
Si	1.28	1.86	0.80	1.25	0.92
P	0.10	0.18	ND	ND	ND
S	0.29	0.16	0.36	0.25	0.27
Cl	0.10	0.26	0.16	0.13	0.49
K	0.23	0.28	0.22	0.43	0.49
Ca	0.19	0.21	0.27	0.27	0.19
Mn	0.05	0.07	0.04	0.09	0.05
Fe	0.32	0.47	0.51	0.69	0.37
Ni	ND	<LOQ	0.01	0.01	<LOQ
Cu	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02
Zn	0.27	0.31	0.18	0.21	0.23
Br	ND	0.01	0.01	0.01	0.01
Sr	0.01	0.02	ND	ND	ND
Pb	0.03	0.05	0.03	0.05	0.06
Total	3.04	4.17	2.87	3.90	3.62

<LOQ: Below limit of quantification; ND: Not

こうした結果から、PSAP は Si、Cl、K などの元素に影響されずにブラックカーボン測定していると推察される。したがって、PSAP によるブラックカーボンの測定結果と類似している開発したブラックカーボンモニター値も元素、特に軽元素に影響されずにブラックカーボン測定していると考えられる。

4 開発したブラックカーボンモニター値と熱光学法による EC 測定値との比較

開発したブラックカーボンモニター値が大気粒子の成分組成に影響を受けているかを検討・評価することと、モニターに用いたブラックカーボンの質量吸収係数が妥当であるかを評価するために、熱光学法による EC (元素状炭素) 測定値との比較をした。ブラックカーボンモニター値と熱光学法による EC 測定値と比較するために、Fig.4 の写真のようにテープ式 (通常使用のガラス繊維フィルター) とバッチ式 (石英繊維フィルター、Pallflex 2500QAT-UP 47mmφ) のブラックカーボンモニターを用いて同時に大気粒子を捕集し、テープ式ではブラックカーボン値を 1 分間隔で計測した。大気粒子の捕集では 400°C での加熱をし、捕集流量は 0.7L/min とした。バッチ式により石英繊維フィルターに捕集した大気粒子は、Sunset Laboratory 社製のカーボンエアロゾル分析装置を用いて EC を測定した。比較のための計測と試料捕集は、大阪 (日本カノマックス㈱) で 1 回、秋田 (秋田県健康環境センター) で 2 回行った。



Fig. 4 Photograph of measurement and sampling.

Table 3~Table 5 に、ブラックカーボンモニター値と熱光学法による EC 測定値を示した。ブラックカーボンモニター値は、熱光学法による EC 測定値とほぼ同じで、大気粒子の成分組成の影響を全く受けておらず、またモニター使用したブラックカーボンの質量吸収係数は適切であったと考えられる。

Table 3 Values (μg) of black carbon monitor vs. measured values (μg) by Sunset Lab. (sampling point: Akita).

Sampling period	Sampling time	Black carbon monitor	Sunset Lab.
2007/02/07 15:16-18:22	3:06	0.17	0.10
2007/02/08 08:03-15:19	6:58	0.27	0.32
2007/02/08 15:21-19:53	5:40	0.31	0.33
2007/02/09 08:00-09:19			
2007/02/08 20:04-02/09 07:50	11:25	0.63	0.61

Table 4 Values (μg) of black carbon monitor vs. measured values (μg) by Sunset Lab. (sampling point: Osaka).

Sampling period	Sampling time	Black carbon monitor	Sunset Lab.
2007/11/06 16:00-21:00	4:57	0.34	0.35
2007/11/06 21:00-11/07 08:59	11:41	1.93	2.04
2007/11/07 09:20-16:01	6:38	0.47	0.45
2007/11/07 16:08-11/08 08:46	16:34	1.61	1.64
2007/11/08 09:14-15:59	6:42	0.54	0.59
2007/11/08 16:05-11/09 08:01	15:38	2.12	2.18

Table 5 Values (μg) of black carbon monitor vs. measured values (μg) by Sunset Lab. (sampling point: Akita).

Sampling period	Sampling time	Black carbon monitor	Sunset Lab.
2007/11/12 16:31-11/13 08:59	16:22	0.78	0.71
2007/11/13 09:07-18:01	8:48	0.66	0.66
2007/11/13 18:05-11/14 08:59	14:48	0.97	1.00
2007/11/14 09:04-18:44	8:37	0.63	0.59
2007/11/14 18:49-11/15 08:59	14:01	1.26	1.24
2007/11/15 09:03-15:59	6:53	0.50	0.49

5 まとめ

開発したブラックカーボンモニター値に、大気粒子の成分組成が影響を及ぼすかを検討・評価するために、ブラックカーボンモニターで捕集した粒子の元素分析を行った。また、ブラックカーボンモニター値と熱光学法による EC 測定値を比較した。その結果、開発したブラックカーボンモニターは、大気粒子の成分組成の影響を受けずにブラックカーボンを高い精度で計測していると評価され、モニターに使用したブラックカーボンの質量吸収係数は適切であったと考えられる。

参考文献

- 1) J. Heintzenberg, "Size-segregated measurements of particulate elemental carbon and aerosol light absorption at remote arctic locations", *Atmos. Environ.*, **16**, 2461-2469 (1982).

- 2) C. Liousse, H. Cachier and S.G. Jennings, “Optical and thermal measurements of black carbon aerosol content in different environments: Variation of the specific attenuation cross section”, *Atmos. Environ.*, **27**, 1203-1211 (1993).
- 3) A. Petzold, C. Kopp and R. Niessner, “The dependence of the specific attenuation cross-section on black carbon mass fraction and particle size”, *Atmos. Environ.*, **31**, 661-672 (1997).
- 4) J.V. Martins, P. Artaxo, C. Liousse et al., “Effects of black carbon content, particle, and mixing on light absorption by aerosols from biomass burning in Brazil”, *J. Geophys. Res.*, **103**, 32,041-32,050 (1998).
- 5) J.S. Reid, P.V. Hobbs, C. Liousse et al., “Comparisons of techniques for measuring shortwave absorption and black carbon content of aerosols from biomass burning in Brazil”, *J. Geophys. Res.*, **103**, D24: 32031-32040 (1998).
- 6) K. Fuller, W.C. Malm and S.M. Kreidenweis, “Effects of mixing on extinction by carbonaceous particles”, *J. Geophys. Res.*, **104**, 15941-15954 (1999).
- 7) R. Hitzenberger, S.G. Jennings, S.M. Larson, et al., “Intercomparison of measurement methods for black carbon aerosols”, *Atmos. Environ.*, **33**, 2823-2833 (1999).
- 8) V.M.H. Lavanchy, H.W. Gäggeler, S. Nyeki et al., “Elemental carbon (EC) and black carbon (BC) measurements with a thermal method and an aethalometer at the high-alpine research station Jungfraujoch”, *Atmos. Environ.*, **33**, 2759-2769 (1999)
- 9) J. Heintzenberg and M. Bussemer, “Development and application of a spectral light absorption photometer for aerosol and hydrosol samples”, *J. Aerosol Sci.*, **31**, 801-812 (2000).
- 10) S. Sharma, J.R. Brook, H. Cachier et al., “Light absorption and thermal measurements of black carbon in different regions of Canada”, *J. Geophys. Res.*, **107**, 4774, doi: 10.1029/2002JD002496 (2002).
- 11) H.J. Lim, B.J. Turpin, E. Edgerton et al., “Semicontinuous aerosol carbon measurements: Comparison of Atlanta Supersite measurements”, *J. Geophys. Res.*, **108** (D7): Art. No. 8419 JAN 21 (2003).
- 12) T.C. Bond and R.W. Bergstrom, “Light absorption by carbonaceous particles: An investigative review”, *Aerosol Sci. Technol.*, **40**, 27-67 (2006).

Evaluating effects of elemental composition in atmospheric particles on measured value of the developed black carbon monitor

Katsumi Saitoh¹ and Koichiro Sera²

¹Division of Environmental Science, Akita Prefectural Research Center for Public Health and Environment
191-42 Yabase-Shimoyabase, Akita 010-8975, Japan

²Cyclotron Research Center, Iwate Medical University
348-58 Tomegamori, Takizawa 020-0173, Japan

Abstract

It is well known that measured value of a black carbon monitor with optical technique is affected elemental composition in atmospheric particles. Consequently, in order to evaluating effects of elemental composition in atmospheric particles on the measured value of the developed black carbon monitor, we performed that 1) elemental composition of atmosphere particle sample collected with the developed black carbon monitor was analyzed by PIXE method, and 2) comparisons were made between the measured value and elemental carbon value by thermal-optical method. As a result, the measured value of the developed black carbon monitor was not affected elemental composition in atmospheric particles, and the measured value was measured in high accuracy.