

大気中微小粒子の炭素成分の特性化<sup>\*1</sup>

—炭素分析と高度質量分析計による大気観測—

Characterization of Carbonaceous Fine Particles in the Atmosphere

—Observation of the Atmosphere Using Carbon Analysis and an Advanced Mass Spectrometer—

萩野 浩之<sup>\*2</sup>  
Hiroyuki HAGINO中山 明美<sup>\*3</sup>  
Akemi NAKAYAMA佐々木 左宇介<sup>\*3</sup>  
Sousuke SASAKI秋山 賢一<sup>\*4</sup>  
Ken-Ichi AKIYAMA中 島 徹<sup>\*4</sup>  
Toru NAKAJIMA

## Abstract

In order to characterize carbonaceous fine particles in the atmosphere, we observed submicron particles in the atmosphere above Tsukuba in the late winter of 2008 and analyzed the collected data using filter sampling with a thermal-optical carbon analyzer and a time-of flight aerosol mass spectrometer (ToF-AMS). In this paper, we share some point data. First, we compared organic carbon determined by the filter method and by ToF-AMS. Second, the we compared with the submicron particle concentration determined by the beta attenuation monitor and ToF-AMS plus elemental carbon. Third, we investigated the diurnal profile of gas pollutants, particle composition, and the organic matter to organic carbon (OM/OC) ratio. Finally, we predicted the sources of organic aerosols using a static model with positive matrix factorization.

## 1. はじめに

大気中の微小粒子は健康影響が懸念されているため、WHO（世界保健機構）などの国外では環境基準が設定されている大気汚染物質の一つである。日本においても微小粒子の環境基準に関する議論がなされており、その濃度や成分に関する研究調査が進められている。大気汚染が問題視されている都市域では、微小粒子中の主要な構成要素として有機炭素（OC）や元素炭素（EC）があげられ、またそれらは健康影響だけではなく、地球温暖化に関わる成分でもある<sup>1)</sup>。

本研究では、日本国内の大気中微小粒子状物質（PM）測定方法 暫定マニュアル<sup>2)</sup> や米国における IMPROVE（Interagency Monitoring of Protected Visual Environments）プロジェクトで採用されている、

TOR（Thermal Optical Reflectance）による炭素分析方法について、その分離分析と飛行型エアロゾル質量分析計による直接分析を比較したので報告する。

## 2. 実験方法

微小粒子の大気試料は、当研究所内（茨城県つくば市）で、外気を電解研磨処理されたSUS管により外気を窓から引き込んで実験室内（建造物の2階）で採取した。期間は2008年2月27日から3月11日に行った。粒子の分級はPM<sub>10</sub>用のサイクロンで行い、ローボリュームサンプリングポンプを用いて微小粒子を石英フィルタ上に捕集した。

炭素成分の分析は、DRI（Desert Research Institute）製の熱光学式炭素分析計により、IMPROVE法で分析した。装置の詳細については、本誌の技術資料「熱光学式炭素分析計測を用いた炭素性微小粒子の定量」を参照されたい。

粒子成分の観測は、飛行時間型エアロゾル質量分析計を用いた直接分析<sup>3)</sup> により行った。

\*1 原稿受理 2008年11月11日

\*2 (財)日本自動車研究所 エネルギー環境研究部 博士(学術)

\*3 (財)日本自動車研究所 エネルギー環境研究部

\*4 (財)日本自動車研究所 エネルギー環境研究部 博士(工学)

### 3. 結果と考察

#### 3.1 フィルタ法, $\beta$ 線吸収法, エアロゾル質量分析計の並行観測

OC濃度について, フィルタ法とAMSの観測値の比較を行った。フィルタ法では, 石英フィルタに集めたPM<sub>1</sub>試料を熱光学式炭素分析計でIMPROVE法により分析した。AMSでは精密質量計測から見積もった有機物 (OM) とOCの比<sup>4)</sup> から, OC濃度を推定した。これらの結果をFig. 1に示す。今回の観測では二つの値は相関関係が得られ, その傾きから, フィルタ法が高い値を示した。

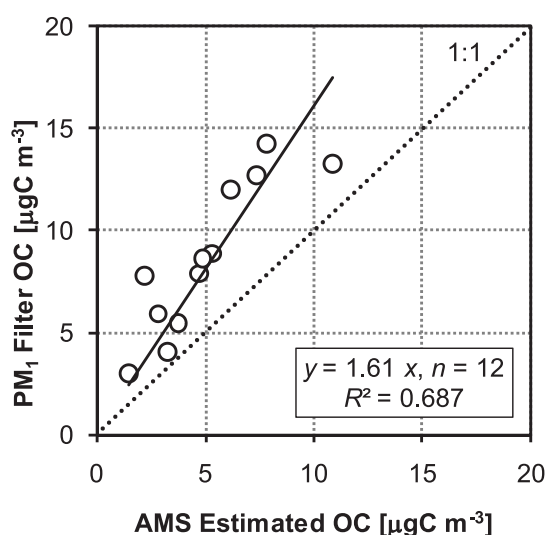


Fig. 1 Comparison between organic carbon (OC) estimated from aerosol mass spectrometer (AMS) and OC measured by filter-based thermal-optical reflectance under IMPROVE protocol

次に粒子重量について,  $\beta$ 線吸収法とAMS計測の結果を比較した。 $\beta$ 線吸収法では, AMSはPM<sub>1</sub>相当の微小粒子を計測していることから, PM<sub>1</sub>用サイクロンを装着して計測した。AMSではEC濃度を計測することができないため, AMSの粒子濃度 (NR-PM<sub>1</sub>) とEC濃度を合計した値として求めた。これらの結果を24時間値としてFig. 2に示す。この結果においても相関関係が得られ, その直線性も良い。直線の傾きより,  $\beta$ 線吸収法が高い値を示した。

これらの結果について, OCに関してはフィルタ法では半揮発性物質の吸着による正のアーティファクトの影響により高い値を示すこと, 粒子重量に関しては $\beta$ 線吸収法では主に水分による影響で高い値を示したことが原因であることが予想され

る。しかし, 本研究における並行計測では, 濃度の挙動がよく一致していることから, それらに相関関係が得られたものと考えられる。

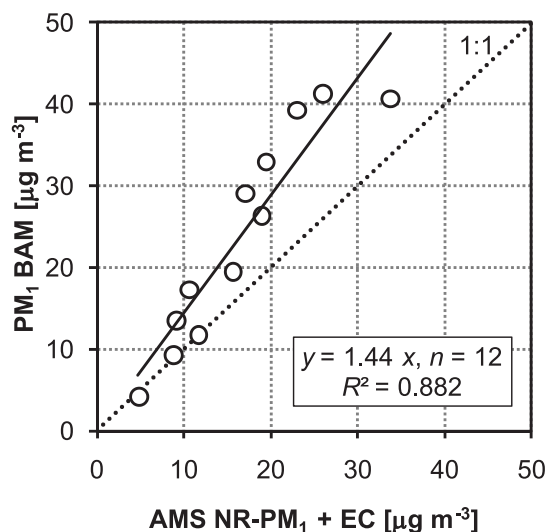


Fig. 2 Comparison between PM<sub>1</sub> measured by beta attenuation monitor (BAM) and EC plus NR-PM<sub>1</sub> measured by aerosol mass spectrometer (AMS)

#### 3.2 大気汚染物質の日内変化

大気中の微小粒子の測定は, 24時間試料を採取した後に成分分析を行うことが一般的である。大気環境は気象条件などの変化があるため, 高い時間分解能での大気汚染物質の時間変化を把握することは大変有意義である。

例として, 気象条件 (気温, 相対湿度, 気圧), ガス状汚染物質 (O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>), PM<sub>1</sub>粒子重量, および粒子組成 (有機物, C<sub>4</sub>H<sub>7</sub> ( $m/z=57.7075$ ), OM/OC比, HOA (炭化水素系有機エアロゾル), OOA (含酸素有機エアロゾル)) の日内変化を箱ひげ図としてFig. 3に示す。平均値 (図中の折れ線) について, 気象条件やガス状汚染物質, 粒子重量は時間に伴って劇的な変化を示しているが, 粒子の組成も独立した変化を示すことが明らかであった。

特に, Fig. 3 (f) に示すOM/OC比は日中に増加する傾向が顕著に現れ, 粒子中のO/C比 (Fig. 3 (h)) と挙動が似ていることから, 含酸素有機物の割合に寄与していることが推定された。また, 日中に増加した傾向から, 炭化水素成分の揮発, 二次生成有機物濃度の増加, 粒子自身の酸化 (エージング過程) が考えられるが, 日中における顕著な変化は見られなかった (Fig. 3 (i) と (h))。

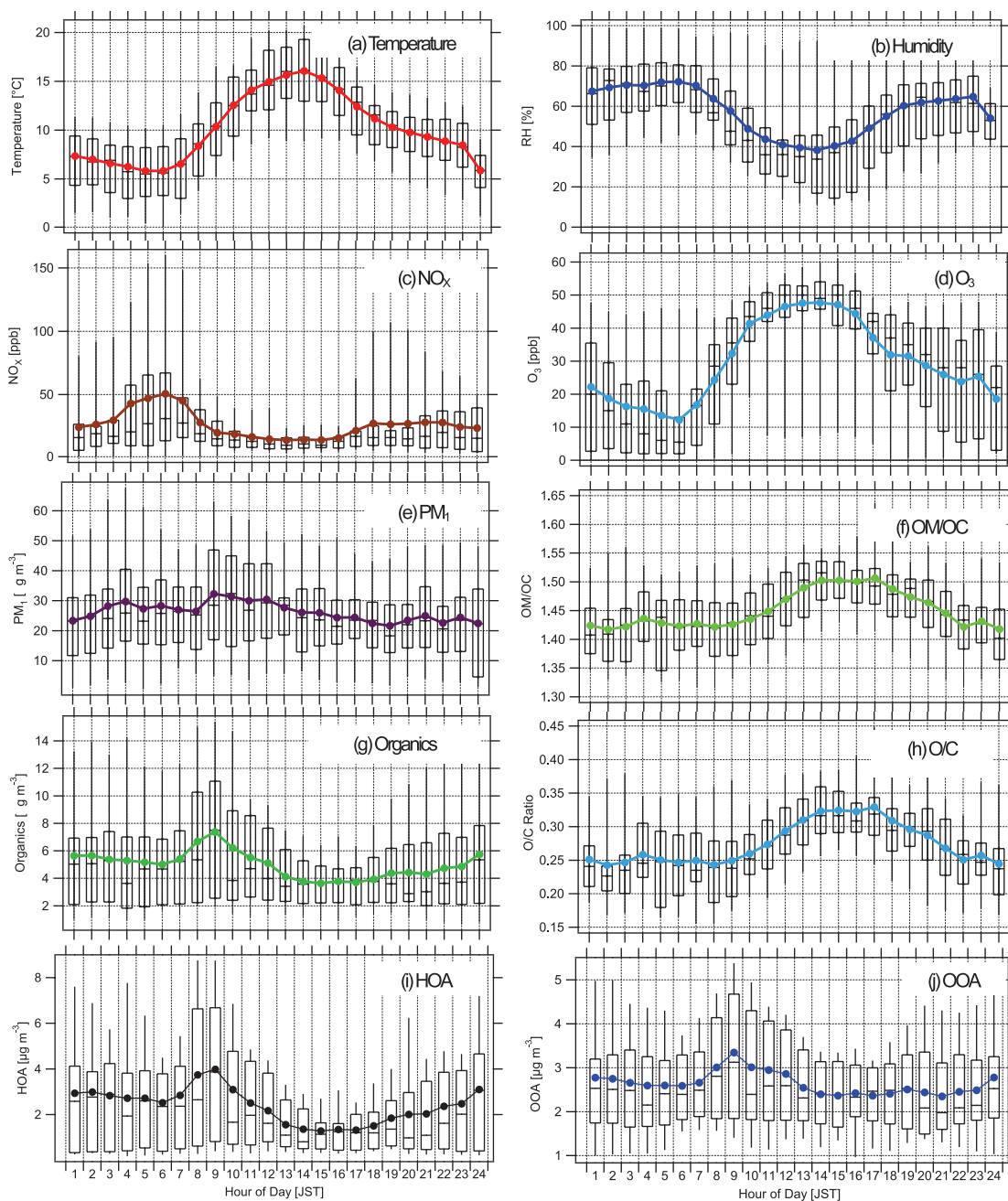


Fig. 3 Average diurnal patterns of mass concentrations of (a) temperature, (b) humidity, (c)  $\text{NO}_x$ , (d)  $\text{O}_3$ , (e)  $\text{PM}_{10}$ , (f) OM/OC ratio, (g) organics, (h) O/C ratio, (i) hydrocarbon-like organic aerosol (HOA), (j) oxygenated organic aerosol (OOA) (27 February 2008 to 11 March). The box plots are read as follows: the upper and lower boundaries of the boxes indicate the 75th and 25th percentiles, the horizontal lines within the boxes mark the medians, and the above and below the boxes indicate the 90th and 10th percentiles. Crosses represent the means. The x-axis labels of the diurnal plots correspond to the hour of the day, i.e., "1" means from 00:00-01:00 am.

### 3.3 有機エアロゾル質量スペクトルの多変量統計解析の試み

高い時間分解能で組成解析が試行されているが、統計解析を応用した手法により、起源の解析を試みた。用いた多変量の解析はPMF (Positive Matrix Factorization) モデルであり、発生源プロファイルを必要としない解析手法であることが特徴

だが、解の一致性、すなわち起源の数 (因子数) および起源の割り当て (因子得点の解釈) が最大の課題である。詳細については文献5) を参照されたい。

得られた因子はFig. 4に示し、有機物の質量スペクトルパターンから判断し、各因子を割り当てた。ここで得られた寄与濃度 (因子得点) の時間変化

を示すため、PM<sub>1</sub>濃度、粒子組成および有機物に対する寄与率（因子得点の割合）に対する時系列の変化をFig. 5に示す。粒子濃度自身も変化するが、粒子の中身（組成や起源）が時間ごとに変化する現象が高度質量分析計や統計的な技術によりデータを抽出することが可能であった。

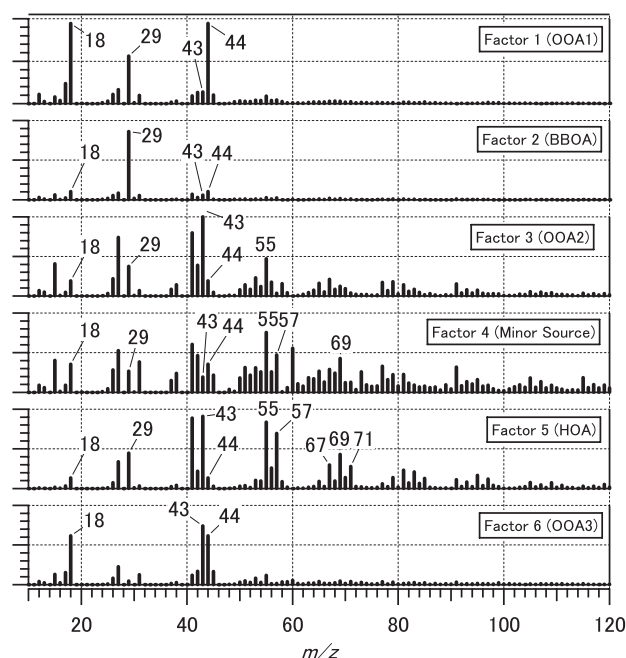


Fig. 4 Mass spectra of call PMF factors calculated by 6-fractional PMF and comparison with mass spectra of the sources

#### 4. まとめ

本研究において、大気中微小粒子の炭素成分について特性化を行うため、フィルタ分析やエアロゾル質量分析計を用いた観測を行った。両者の炭素量の相関関係については議論できたものの、組成に関する情報と多変量解析で算出された寄与率との因果関係については、今後調査する必要がある。

#### 参考文献

- 1) 環境省：IPCC第4次評価報告書について，[http://www.env.go.jp/earth/ipcc/4th\\_rep.html](http://www.env.go.jp/earth/ipcc/4th_rep.html)（2007）
- 2) 環境省：大気中微小粒子状物質（PM<sub>2.5</sub>）方法暫定マニュアル改訂版，平成19年7月
- 3) 萩野浩之ほか：飛行時間型エアロゾル質量分析計を用いた二次有機エアロゾルの観測，大気環境学会年会，p.409（2008）
- 4) Aiken, A.C. et al.: O/C and OM/OC Ratios of Primary, Secondary, and Ambient Organic Aerosols with High Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry, *Environmental Science and Technology*, 42, p.4478-4485（2008）
- 5) 萩野浩之ほか：PMF法を用いた有機エアロゾル質量スペクトルの事例解析，大気環境学会誌，43, p.161-172（2008）

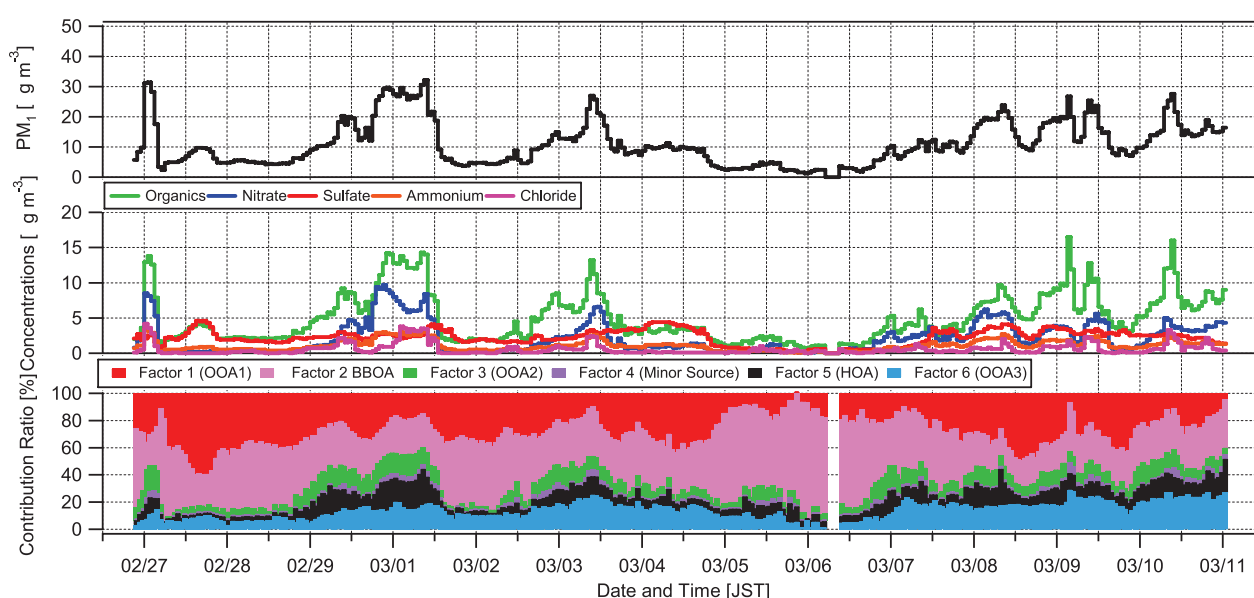


Fig. 5 Temporal variations of PM<sub>1</sub> concentration, compositions (organics, nitrate, sulfate, ammonium, and chloride), and the contributions of all identified sources and organic aerosol components as calculated by 6-fractional PMF