

(12) テープ式吸収率計の開発と黒色純炭素連続測定への適用
Development of Absorption Photometer Using Tape Type Filter
for Continuous Black Carbon Measurements

加藤 秀樹*, 村尾 直人*, 山形 定*, 太田 幸雄*
KATO Hideki*, MURAO Naoto*, YAMAGATA Sadamu*, OHTA Sachio*

Abstract; Using tape type filter, an absorption photometer suitable for continuous absorption coefficient monitoring in remote area and black carbon (BC) monitoring in urban area was developed. This instrument is equipped with two fiber optic sensors, monitoring reflected light from aerosol collecting spot and non-collecting part of the filter. The latter signal was used as a reference to correct the shift of the sensor sensitivity caused by temperature fluctuations. Collection spot was automatically changed when the signal from the spot decreased below a threshold value. Measurements were conducted in Sapporo in October and November 2003 (period-I), and February and March 2004 (period-II) to evaluate and characterize the instrument. The good correlation between absorption coefficients measured by the instrument and EC concentrations measured by thermal method was found ($R^2=0.961$ at period-I and $R^2=0.797$ at period-II). One-hour BC concentrations calculated based on the regressions ranged from 0.5 to 7.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. The instrument was found to be easy to use and had sufficient sensitivity to be useful in atmospheric monitoring.

KEYWORDS; absorption photometer, absorption coefficient, tape type filter, BC monitoring

1. はじめに

大気中のエアロゾルは、太陽放射を吸収・散乱することによって気候に影響することが知られており、これまでにエアロゾルの光学的な特性について多くの研究が行われてきた。特に、すすなどの黒色粒子は太陽光を吸収し地球温暖化に寄与するといわれており、地球環境問題の観点から吸収係数の測定は重要な課題になっている。一方、都市においては、ディーゼル排気微粒子 (DEP) によるヒトへの健康影響が懸念されているが、黒色純炭素 (BC) を主成分とし様々な物質の集合体である DEP の直接的な濃度計測方法はなく、BC 濃度から DEP 濃度を推定する方法が行われている。吸収係数は大気中の BC 濃度と良い相関を持っており、吸収係数計測の DEP モニタリングへの応用が期待されている。

吸収係数の計測には様々な方法があるが¹⁾、フィルターに堆積したエアロゾルの光吸収を計測する簡便な方法を用いた Particle Soot/Absorption Photometer (PSAP)²⁾ や Aethalometer³⁾ などが市販されており、体積吸収係数の計測や BC 濃度の推定^{4) 5) 6)} に用いられている。体積吸収係数や測器固有の吸収指標から BC 濃度を推定する場合には、観測地点の特性や季節変動にあわせた換算係数や換算式が必要となり同一測定器においても様々な値が報告されている^{7) 8) 9) 10)}。

都市大気のモニタリングでは、沿道や一般環境など複数の地点でモニタリングを行い濃度分布を把握する必要があり経済性も測定器に求められる重要な要因となる。さらに、リモート地域でのモニタリングでは、持ち運びに便利であることや限られた設置スペースを有効に使用するために小型であること、さらに無人で長期連続測定が可能であることが測定器に求められている。

*北海道大学大学院工学研究科環境資源工学専攻(Division of Environmental Resources Eng., Graduate school of Eng., Hokkaido University)

そこで本研究では、都市における複数地点モニタリングやリモート地域における長期無人連続モニタリングを想定し、小型でかつ安価なテープ式吸収率計（製作費約 40 万円）を開発した。本稿では、はじめに装置の概要について述べ、続いて札幌市で行った体積吸収係数と燃焼法によって分析する黒色純炭素の測定から濃度の換算式について検討し、BC 濃度を算出した。なお、以下では燃焼法によって分析する黒色純炭素を EC、本装置から推定した黒色純炭素を BC とする。

2. 装置の概要

2. 1 機器の構成

本装置はアタッシュケース内に各機器を取り付け小型かつ持ち運びに便利な装置とした。図 1 に装置写真及び各機器の配置を示す。

2. 2 測定原理

(1) 反射光強度のモニタリング：PSAP で使用しているフィルターと同じ材質のテープ状フィルター（PALL Life Science, E70-2075W）を採用した。PSAP ではフィルターを通過した透過光をモニタリングしているが、予備実験において、同一フィルター上で同時に測定した透過光強度と反射光強度の減衰率が同じでありことを確認し、サンプリングヘッドの構成を簡略化するため反射光をモニタリングする方法を採用した¹⁾。サンプリングヘッドの概略を図 2 に示す。サンプリングヘッド上部に取り付けた光ファイバーセンサーを用いて、大気試料の通過とともに着色してゆくフィルターのエアロゾル捕集部分の反射光強度（シグナル）をモニタリングした。また、光ファイバーセンサーは温度により感度が変わるので、エアロゾルが捕集されないフィルター部分の反射光強度（リファレンス）を同時にモニタリングしセンサーの感度補正を行った。

(2) テープ送り：光センサーユニットは、光強度を 0～4096 の無次元の値で出力する。光が強すぎると 4096 を振り切ってしまうので、フィルターが白い状態の初期反射光強度が約 3500 となるように光源の強度を調整し、シグナル側の反射光強度が設定した値 (2000) を下回ると自動的にテープ送りを行うこととした。なお、テープ送りの頻度から推測するとリモート地域だけではなく札幌のような都市域でもテープ 1 巻で 1 年以上の観測に利用できる。

(3) データの保存：反射光強度（シグナル、リファレンス）とマスフローセンサー値の 1 分間平均値と日時をプログラマブルコントローラー内に記憶し、1 日分のデータを 1 ファイルにしてプログラマブルコントローラーに挿入可能な小型の記録メディア（MMC カード）に書き込み保存した。1 枚の記録メディアに約 60 日分のデータを記録できる。

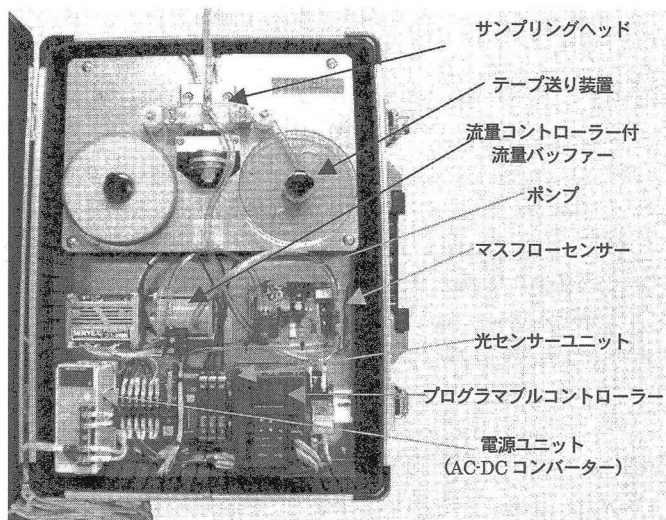


図 1 装置写真及び各機器の配置

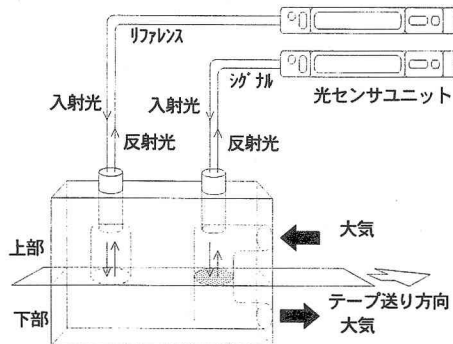


図 2 サンプリングヘッド概略図

(4) 体積吸収係数の算出：記録したデータをパソコンに取り込み、右の式を用いて任意の平均時間で体積吸収係数を算出した。予備実験において、本装置と PSAP の平行運転を行った結果を図3に示す。本装置で測定した体積吸収係数 (TAPE) を y 軸に PSAP で求めた体積吸収係数 (PSAP) を x 軸にプロットすると、回帰直線が $y=0.993 \times x + 2 \times 10^{-6}$ で $R^2=0.944$ と良好な一致を示し、本装置が体積吸収率計として使用できることが確認された。

$$\sigma_i = \frac{A}{V_i} \left(\ln \frac{S_{i-1} \times R_i}{S_i \times R_{i-1}} \right) \frac{1}{2 \times \left(0.5398 \times \frac{S_i \times R_0}{S_0 \times R_i} + 0.355 \right)}$$

σ_i : $t=i-1$ から i までの体積吸収係数 (m^{-1})
 A : フィルター捕集面積 $5.02 \times 10^{-3} (m^2)$
 V_i : $t=i-1$ から i までの採気量 (m^3)
 S_i : $t=i$ のシグナル反射光強度 (-)
 R_i : $t=i$ のリファレンス反射光強度 (-)

3. 実験方法

3. 1 観測

本装置で求めた体積吸収係数から BC 濃度を算出するための換算式を求めるために、北海道大学工学部屋上において観測を行った。換算式の季節変動を確認するために、期間 I (2003 年 10 月 30 日～2003 年 11 月 7 日)、期間 II (2004 年 2 月 25

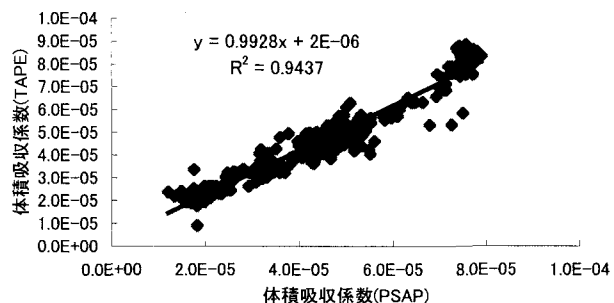


図3 テープ式吸収率計と PSAP の同時測定結果

日～2004 年 3 月 5 日) の 2 期に渡って観測を行った。本装置を用いた体積吸収係数の連続測定と同時に、ハイボリウムアンダーセンエアサンプラー (柴田科学、HVC-1000N) を用いて EC の測定を行った。本装置は流速 500ml/min に設定し、PM2.5 捕集用の専用インパクターを取り付けた。ハイボリウムサンプラーは、流量 972L/min に設定し、PM2.5 がバックアップフィルターに捕集されるように、インパクター部を変則的に組み合わせた。日変動に対応した様々な EC 濃度が測定できるように、捕集時間は 0 時～6 時、6 時～10 時、10 時～14 時、16 時～20 時、20 時～24 時に設定し、各期間中それぞれ 20 試料を得た。

3. 2 分析・データ解析

ハイボリウムアンダーセンエアサンプラーに用いた石英フィルターは、あらかじめ電気炉で 800℃、1.5 時間加熱し炭素成分を取り除いたものを使用した。サンプリング後、フィルターを 47mm 径ポンチで切り抜いたものを EC 分析用試料とし、電気炉で 300℃、30 分間、空气中で加熱し有機炭素成分を取り除いたのち燃焼法¹²⁾を用いて EC 濃度を得た。本装置のデータは、パソコンに取り込み表計算ソフトで体積吸収係数の 1 時間平均値を算出するとともに、ハイボリウムアンダーセンエアサンプラーのサンプリング期間に合わせた体積吸収係数平均値も算出した。

4. 結果と考察

燃焼法で分析した EC 濃度と本装置で得た体積吸収係数の関係を図4に示す。期間 I は、EC 濃度が 0.81～6.3μg/m³、体積吸収係数が 7.9×10⁻⁶～9.9×10⁻⁵ と比較的広い範囲に分布し、回帰直線は EC=63306×(体積吸収係数)+0.3954、R²=0.96 と良好な関係が得られた。期間 II は、EC 濃度が 0.57～2.3μg/m³、体積吸収係数が 5.4×10⁻⁶～2.2×10⁻⁵ と期間 I に比べて小さな濃度範囲となった。明らかに体積吸収係数が異常値を示している 3 点を除外しても、回帰直線は EC=82557×(体積吸収係数)+0.1256、R²=0.80 と期間 I に比べてばらつきが大きくなった。期間 II は期間 I に比べて傾きが 1.3 倍大きくなったが、図4に示すように低濃度範囲ではどちらの回帰式を用いて計算してもほとんど違いはなく、期間 II 中で最も大きな体積吸収

係数である 2.2×10^{-5} に2つの回帰式を適用した場合、BC 濃度はそれぞれ、 $1.79 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $1.95 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と推定値の違いは10%未満となった。この結果から、換算式は可能な限り地点別や季節別に作成することが好ましいと考えられるが、本研究ではEC 濃度と体積吸収係数の関係について季節による影響はみられなかった。

期間Ⅰ、期間Ⅱのそれぞれの換算式を体積吸収係数1時間平均値に適用しBC 濃度を推定した結果を図5、図6に示す。期間ⅠのBC 濃度は、 $0.55 \sim 7.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 $2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$) となった。特に、2003年10月31日から11月2日の3日間においてBC 推定濃度が $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を越える高濃度となった。また、人間活動による影響が減少する午前0時前後や大気混合層が高くなる正午前後に低いBC 濃度を示し、朝、夕の交通ラッシュ時には高濃度となる傾向がみられた。

期間ⅡのBC 最高濃度は、 $4.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) となったが、2月26日、27日、3月1日はBC 推定濃度が負という明らかに異常な値を含んでいた。図6にBC 推定濃度とともに光センサーのリファレンス反射光強度及びシグナル反射光強度の値を示し異常値の原因を考察する。リファレンスはエアロゾルが捕集されないフィルターの白色部分をモニタリングしているが、光センサーは温度が低くなると高い値を出力し、温度が高くなると低い値を出力する特性を持っており、図6に示すように気温変動の影響を受けて周期的に昼に低い値を示した。一方シグナルは、エアロゾルが堆積していくフィルター部をモニタリングしているが、リファレンスと同様に温度変化の影響を受けていると考えられるので、リファレンス値からセンサーの感度補正を行い体積吸収係数を算出している。

しかし、2月26日の8～11時はリファレンス値が急激に低下しているにも関わらずシグナル値はほとんど低下せず、特に8～9時にかけては増加したため体積吸収係数が負に算出されてしまった。2月26日以外にも、8～11時はリファレンス値が急激に低下しているがシグナル値も同様に低下し負の体積吸収係数は算出されなかった。また、2月27日の2～3時、3月1日の0～1時、3～4時、6～7時、3月2日の5～6時は、リファレンス値がほぼ一定であるのに対しシグナル値のみが増加したため負の体積吸収係数が算出された。

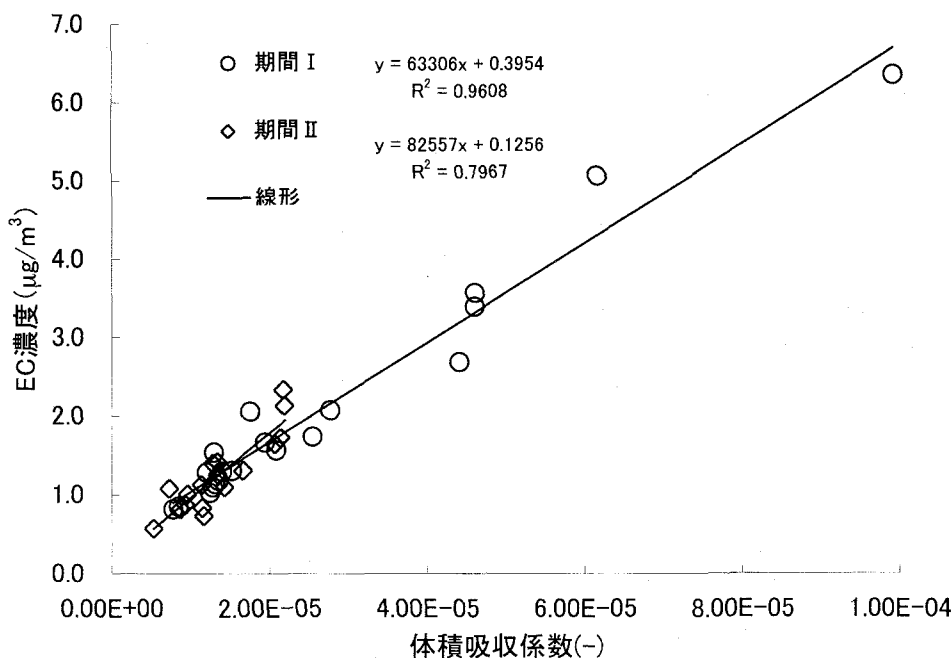


図4 体積吸収係数とECの関係

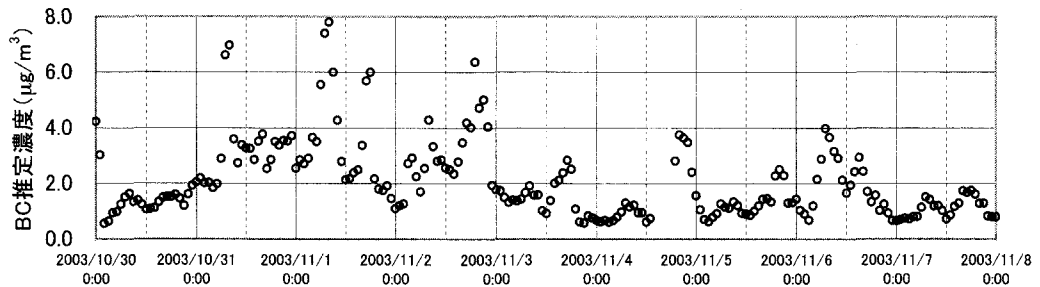


図5 BC測定結果（期間Ⅰ）

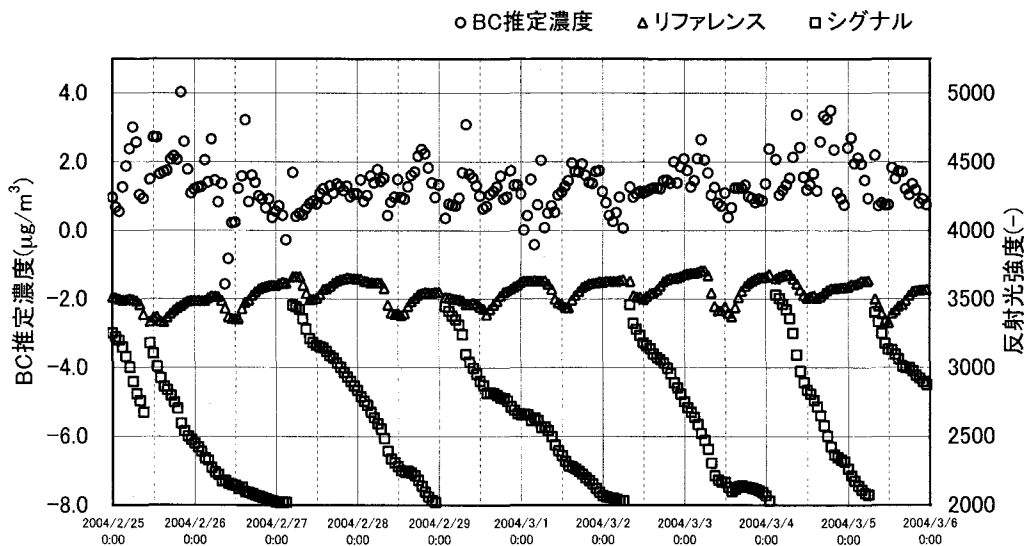


図6 BC測定結果（期間Ⅱ）

このように期間Ⅱのみリファレンス値による適切な補正が行われなかった時間帯があったのは、本装置が屋外に設置されていたため期間中ほぼ終日氷点下となる設置環境が機器の動作に影響を与えたと推測される。しかし、本装置はおおむね良好に稼働しており、使用環境に配慮すれば体積吸収係数やBCのモニタリングに十分利用可能である。

5. おわりに

都市における複数地点モニタリングやリモート地域における長期無人連続モニタリングを想定し、体積吸収係数やBC濃度モニタリングのための小型でかつ安価なテープ式吸収率計を開発した。予備実験において、PSAPと平行運転を行った結果、 $R^2=0.944$ と良好な一致が見られ、体積吸収率計として利用できることを確認した。

期間Ⅰ（2003年10月30日～2003年11月7日）、期間Ⅱ（2004年2月25日～2004年3月5日）の2期に渡って観測を行い実測したEC濃度を用いて、体積吸収係数からBC濃度を算出する補正式をそれぞれの期間で作成した。それぞれの補正式の傾きは1.3倍の違いがあったが、どちらの式を用いても推定されるBC濃度は10%以下の違いしかなく、体積吸収係数とBC濃度の関係には季節による違いはみられなかった。

補正式を適用し各期間の BC 濃度 1 時間値を算出した結果、期間Ⅰでは午前 0 時前後や正午前後に低濃度になり、朝、夕の交通ラッシュ時に高濃度になるという日変動がみられた。期間Ⅱでは光センサーの感度補正が適切に行えない時間帯もあったが、おおむね良好に稼働しており、体積吸収係数や BC 濃度の推定に有効な装置であることが示された。

したがって、本装置は安価であるために複数台の設置が可能となるので都市域における BC 濃度分布のモニタリングや 約 60 日間の無人運転が可能であり頻繁にメンテナンスに行くことができないリモート地域での体積吸収係数長期モニタリングへの活用が期待できる。

参考文献

- 1) H. Horvath : Atmospheric Light Absorption – A Review, *Atmospheric Environment* 27(3) 293-317(1993)
- 2) Tami C. Bond, Theodore L. Anderson, and Dave Campbell : Calibration and Intercomparison of Filter-Based Measurements of Visible Light Absorption by Aerosols, *Aerosol Science and Technology*, 30 582-600 (2000)
- 3) Hansen, A.D.A., Rosen, H., Novakov, T. : The Aethalometer – an instrument for the real-time measurement of optical absorption by aerosol particles, *Science Total Environment*, 36 191-196 (1984)
- 4) P. Berghmans, J. Pauwels, E. Roekens, R. Bogaert : Comparison of Methods for The Concentration Measurment of Black (Carbonaceous) Aerosol in Ambient Air, *Journal of Aerosol Science*, 27(1) s689-s690 (1996)
- 5) George A. Allen, Joy Lawrence, Petros Koutrakis : Field Validation of a semi-continuous method for aerosol black carbon (aetharometer) and temporal patterns of summertime hourly black carbon measyrements in southwestern PA, *Atmospheric Environment*, 33 817-823 (1999)
- 6) Seung S. Park, Young J. Kim : PM2.5 particle and size-segregated ionic species measured during fall season in three urban site in Korea, *Atmospheric Environment*, 38 1459-1471 (2004)
- 7) C. Liousse and H. Cachier : Optical and Thermal Measurements of Black Carbon Aerosol Content in Different Environments:Variation of The Specific Attenuation Cross-section, $\Sigma(\sigma)$, *Atmospheric Environment*, 27(8) 1203-1211 (1993)
- 8) V.M.H. Lavanchy, H.W. Gäggeler, S. Nyeki, U. Baltensperger : Elemental Carbon (EC) and black carbon (BC) measurements with a thermal method and an aethalometer at the high-alpine research station Jungfraujoch, *Atmospheric Environment*, 33 2759-2769 (1999)
- 9) Seung S. Park, Young J. Kim, Kochy Fung : PM2.5 carbon measurements in to urban areas: Seoul and Kwanju, Korea, *Atmospheric Environment*, 36 1287-1297 (2002)
- 10) S. Sharma, J. R. Brook, H. Cachier, J. Chow, A. Gaudenzi, and G. Lu : Light absorption and thermal measurements of black carbon in different regions of Canada, *Journal of Geophysical Research*, 107(D24) 4771 (2002)
- 11) 野亀梢、山形定、太田幸雄、村尾直人：大気中エアロゾルの吸収係数連続測定装置の開発、第 44 回 大気環境学会年会 講演要旨集、649 (2003)
- 12) Sachio Ohta, Toshiichi Okita : A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo, *Atmospheric Environment*, 24 (4) 815-822 (1994)