

〔報告〕

大気および自動車排出ガス中粒子状物質における有機成分の分析

吉野 彩子* 横田 久司 上野 広行 木下 輝昭
岡村 整

(*地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター)

1 はじめに

東京都では独立行政法人科学技術振興機構 (JST) による地域結集型研究開発プログラムのひとつとして平成18年より「都市の安全・安心を支える環境浄化技術開発」をテーマとし、揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds, VOC) などの有害物質を浄化する技術の開発を行ってきた¹⁾。このプログラムには地方独立行政法人東京都立産業技術研究センターを中心に東京都内の24の大学・研究所や企業が参加しており、環境浄化材料の開発、VOC捕集・分解技術の開発、VOC計測技術の開発などのテーマに分かれそれぞれ研究を行っている。東京都環境科学研究所ではVOC計測技術の開発において主に「浮遊粒子状物質成分分析技術の開発」を担当し研究を行っている。

VOCは大気中の光化学反応により大気汚染物質である浮遊粒子状物質 (Suspended Particulate Matter, SPM) を二次生成することが知られている²⁾。近年、粒子状物質はその成分により太陽光を放射または吸収するため地球の放射収支に影響を及ぼすこと、凝結核となり雲の生成に関与し気象に影響を及ぼすことが報告されている³⁾。さらに、発がん性物質を含むナノ粒子の肺への吸着による健康影響が懸念されている。粒子における有機成分がこれらの要因のひとつであると言われており⁴⁾、大気中VOCおよびSPMの挙動の解明が求められている。本テーマでは粒子生成に及ぼすVOCの影響を明らかにすることで、VOCセンサ開発の対象である特定のVOC成分に関する情報を得ることを目的とし、電子式低圧インパクトにより大気および自動車排出ガス中粒子をサンプリングし、加熱脱着 - ガスクロマトグラフ質量分析 (Gas Chromatograph Mass Spectrometer, GC/MS) 法によりその有機成分の分析および同定を行った。

2 測定方法

(1) サンプリングおよび粒子濃度測定

電子式低圧インパクト (Electrical Low Pressure Impactor,

ELPI, DEKATI) に大気および自動車排出ガス試料を 30 Lmin⁻¹ で導入し、粒子を粒径別に分級・採取した。ELPI に導入された粒子はコロナ放電により荷電され、多段多孔低圧型カスケードインパクトにより空気力学的粒径に従い 12 段階に分級される。各分級段の荷電量から粒子個数濃度を計算し各段のアルミ捕集板で粒子を捕集する。

2008 年 11 月 18 日、12 月 10 日に東京都環境科学研究所自動車実験棟の大型シャシダイナモメータで新長期規制 (2005 年 10 月～) に適合した大型ディーゼル自動車各 1 台の排出ガスサンプリングを行った。11 月は連続再生式排気微粒子除去装置 (Diesel Particulate Filter, DPF) を装着したディーゼル車を用い、東京都実走行パターン No. 5 (平均速度 17.9 km/h) を 2 回走行した際 (走行時間約 40 分) の排出ガスを採取した。採取した自動車排出ガスの希釈率は約 4 倍であった。12 月は尿素 SCR (Selective Catalytic Reduction, SCR) 触媒を装着したディーゼル自動車を用い、同様に東京都実走行パターン No. 5 を 2 回および JE05 モード 1 回の合計 3 回走行した際 (走行時間約 70 分) の排出ガスを採取した。2008 年 11 月 11、21 日に小型シャシダイナモメータにおいて新長期規制に適合した小型ディーゼル自動車 (排出ガス処理装置としてディーゼル用酸化触媒を装着) およびガソリン自動車 (排出ガス処理装置として三元触媒を装着) 各 1 台の排出ガスサンプリングを行った。いずれも東京都実走行パターン No. 5 をそれぞれ 2 回ずつ走行した際の排出ガスを採取した。排出ガス中の VOCs、窒素酸化物、一酸化炭素を同時に測定した。

2009 年 2 月 2 日～18 日の間、東京都環境科学研究所において、研究所 5 階から大気試料を採取時間 6 時間～48 時間の間で変化させ採取した。ELPI 以外にエアロゾル質量分析計 (Aerosol Mass Spectrometer, AMS, Aerodyne Research) を用い粒子の同時測定を行い、測定結果を比較した。環境大気中の非メタン炭化水素を同時に測定し同様に結果を比較した。

(2) 有機成分の分析

SPM 中有機成分の分析に加熱脱着 GC/MS 法⁵⁾を用いた。分析には加熱脱着装置 (TDS 3/CIS 4, Gerstel) およびガスクロマトグラフ - 質量分析計 (7890A/5975C, Agilent Technologies) を使用した。ELPI の各捕集段のアルミ箔を採取し加熱脱着用のチューブに直接挿入し、加熱脱着 GC/MS により分析した。クライオフォーカス部には石英ウールを充填したライナーを用いた。使用したキャピラリーカラムは J&W 社製 DB-5MS (膜厚 0.25 μm 、内径 0.32 mm、長さ 60 m) である。

ガスクロマトグラフの昇温は、初期温度 50°C から 15°C min^{-1} の昇温速度で 300°C まで昇温し、15 分間保持するという条件を用いた。加熱脱着装置においては試料を加熱脱着部に導入後 30°C から 300°C まで 60°C min^{-1} で加熱した後 10 分間保持し脱着した。その後試料を 310°C に熱したトランスファラインを通じクライオフォーカス部に導入し、30°C まで冷却・濃縮した後、再び 300°C まで 12°C min^{-1} で加熱・脱着し、GC/MS に導入した。GC/MS に導入された有機成分はスキャン測定により分析した。

加熱脱着 GC/MS 測定の際、自動車燃料由来物質の目安として n-alkane 混合試料 (信和化工) を、エンジンオイル由来物質の目安として 17 α (H), 21 β (H)-hopane (シグマアルドリッチ) 1~2 ng 程度を加熱脱着用チューブに添加したものを分析し試料と比較した。

3 結果および考察

図 1 (a) に 2008 年 11 月 18 日に採取した新長期規制ディーゼル自動車排出ガス中粒子の有機成分分析結果のクロマトグラムの一部 (ELPI の stage 5 から採取した粒子で中位径 158 nm) を示す。保持時間 20 分付近のピークはフタル酸ジノルマルオクチル、23 分付近の大きなピークはセバシン酸ジ (2-エチルヘキシル) エステルであると考えられ、前者は可塑剤に多く含まれ研究所の床や壁にも存在する。後者は潤滑油に含まれる成分である。従ってこれらの成分は自動車排出ガス以外にサンプリング環境にも存在すると考えられ、多くの量が検出されたと考えられる。これらの大きなピークに加え、14~17 分頃にいくつかピークが見られるが、これらはシロキサン類およびディーゼル車燃料由

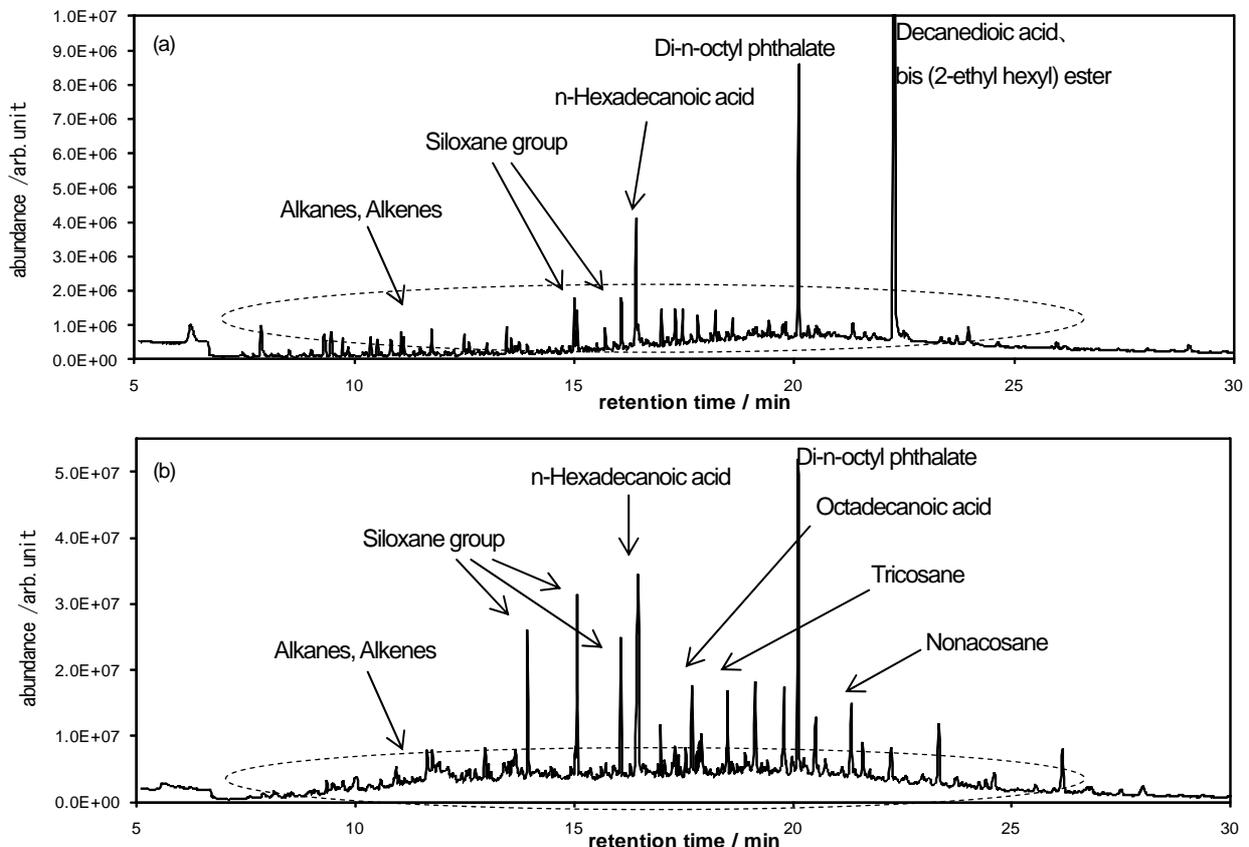


図 1 (a) 2008 年 11 月 18 日に採取したディーゼル自動車排出ガス中粒子の有機成分クロマトグラム
 (b) 2009 年 2 月 16-17 日に東京都環境科学研究所において採取した大気中粒子の有機成分クロマトグラム

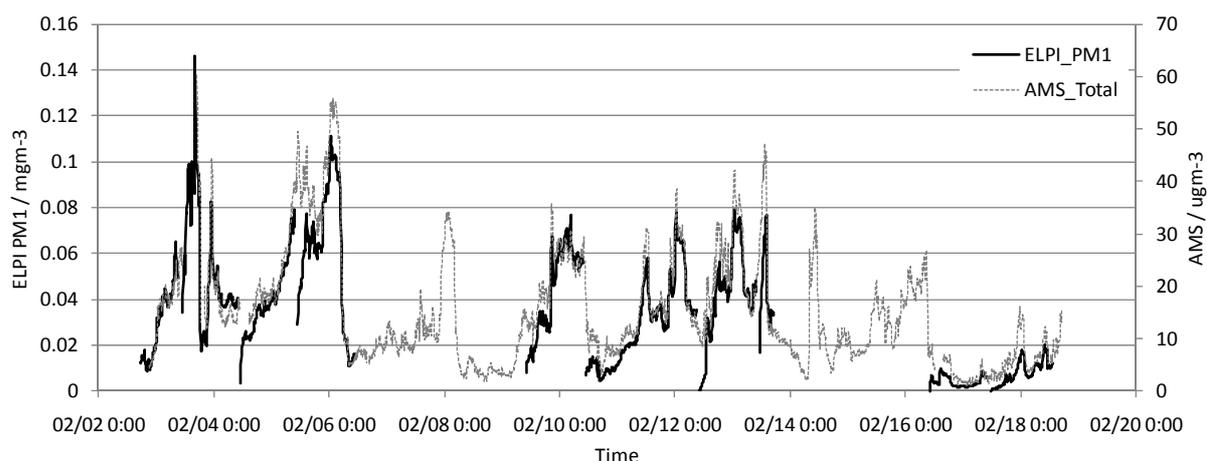


図2 東京都環境科学研究所における2009年2月2日～18日の大気中粒子濃度の日変化(実線は電子式低圧インパクトによる測定、点線はエアロゾル質量分析計による測定により得られた値)

図1 (b) に2009年2月16日～17日の東京都環境科学研究所における24時間サンプリングにより採取した大気中粒子の有機成分分析結果のクロマトグラムの一部(ELPI stage 5、中粒径158 nm)を示す。自動車排出ガスと比較し、全体に多数のピークが検出されていることがわかる。自動車排出ガスと同様に自動車燃料由来と考えられる直鎖アルカン類のピークが多数検出されることから、大気試料は自動車排出ガスの影響を受けていることがわかった。また、アルカン、アルケン類に加え、カルボン酸やジカルボン酸類が多数検出され、大気中光化学反応により二次的に生成する成分が顕著であることがわかった。また、以前サンプリング量が1/3と少なかった時には検出できなかった多環芳香族炭化水素類がわずかながら検出され、GCMS分析による成分同定がある程度可能なサンプル量が得られていることがわかった。但し自動車排出ガスサンプルと大気サンプルではそのサンプリング時間が大きく異なっているため、採取した粒子質量による規格化が必要であると考えられる。

図2に2009年2月2日～18日における大気中粒子濃度の測定結果およびエアロゾル質量分析計(AMS)による粒子濃度測定結果を示す。AMSの測定粒径は1 μ m以下であるため、ELPIも同粒径範囲の濃度について示した。両者には同様の濃度変動が見られ、また非メタン炭化水素濃度ともおおまかに同様の変動が見られた。ELPIとAMSにおける濃度の絶対値についてはELPIがAMSよりもかなり大きい値となった。この理由としてはELPIにより算出された粒子質量濃度は、粒子の密度を一定値と仮定し、個数濃度の

測定値から得た値であることが考えられる。実際よりも大きな粒子密度を仮定した結果、質量濃度を過大評価していることが考えられ、今後の検討が必要である。ELPIとAMSの粒子濃度の散布図を図3に示す。すべてのAMSとELPIには良い相関が得られ、AMS、ELPIによる粒子濃度測定が可能であることがわかった。特にAMSで測定した有機成分(Organics)とELPIで測定した粒子濃度との間で高い相関が得られ、カルボン酸やジカルボン酸を含む $m/z = 44$ の相関が最も高くなっていた。それに対して直鎖アルカン、アルケンなどを含む炭化水素類を示す $m/z = 57$ との相関は低い傾向が見られ、大気中の粒子においては燃料由来などの一次排出物質よりも大気中光化学反応により二次的に生成する物質が顕著であるというGCMSによる成分分析結果を裏付ける結果が得られた。

今後さらに試料採取および測定を継続し、粒子中の顕著な有機成分の定量の検討や、共同研究機関との粒子濃度測定方法の比較・検討を行っていく予定である。

4 おわりに

自動車排出ガス中粒子および大気中粒子における有機成分の測定を行った。自動車排出ガス中粒子では燃料や潤滑油由来成分が顕著であったが、大気中粒子においてはそれらに加えカルボン酸類など大気中光化学反応により二次的に生成する物質が多く検出された。エアロゾル質量分析計測定によるカルボン酸を含む有機粒子とELPI測定による粒子濃度には相関関係が見られ、大気中粒子においては一次粒子よりも二次粒子が顕著であった。

参考文献

- 1) 東京都地域結集型研究開発プログラム「都市の安全・安心を支える環境浄化技術開発」, <http://create.ini-tokyo.jp/>
- 2) Pandis, S. N. et.al, Secondary organic aerosol formation and transport, *Atmos. Environ.*, 26A, 13, 2269-2282 (1992)
- 3) Inter governmental panel for climate change, <http://www.ipcc.ch/> (2001, 2007)
- 4) 河村公隆, 大気中に存在する有機エアロゾルの組成分布と変質, *地球化学*, 40, 65-82 (2006)
- 5) 伏見暁洋他, 加熱脱着 GC/MS によるディーゼル排気および大気中ナノ粒子の有機成分分析, *エアロゾル研究*, 23, 163-171 (2008)

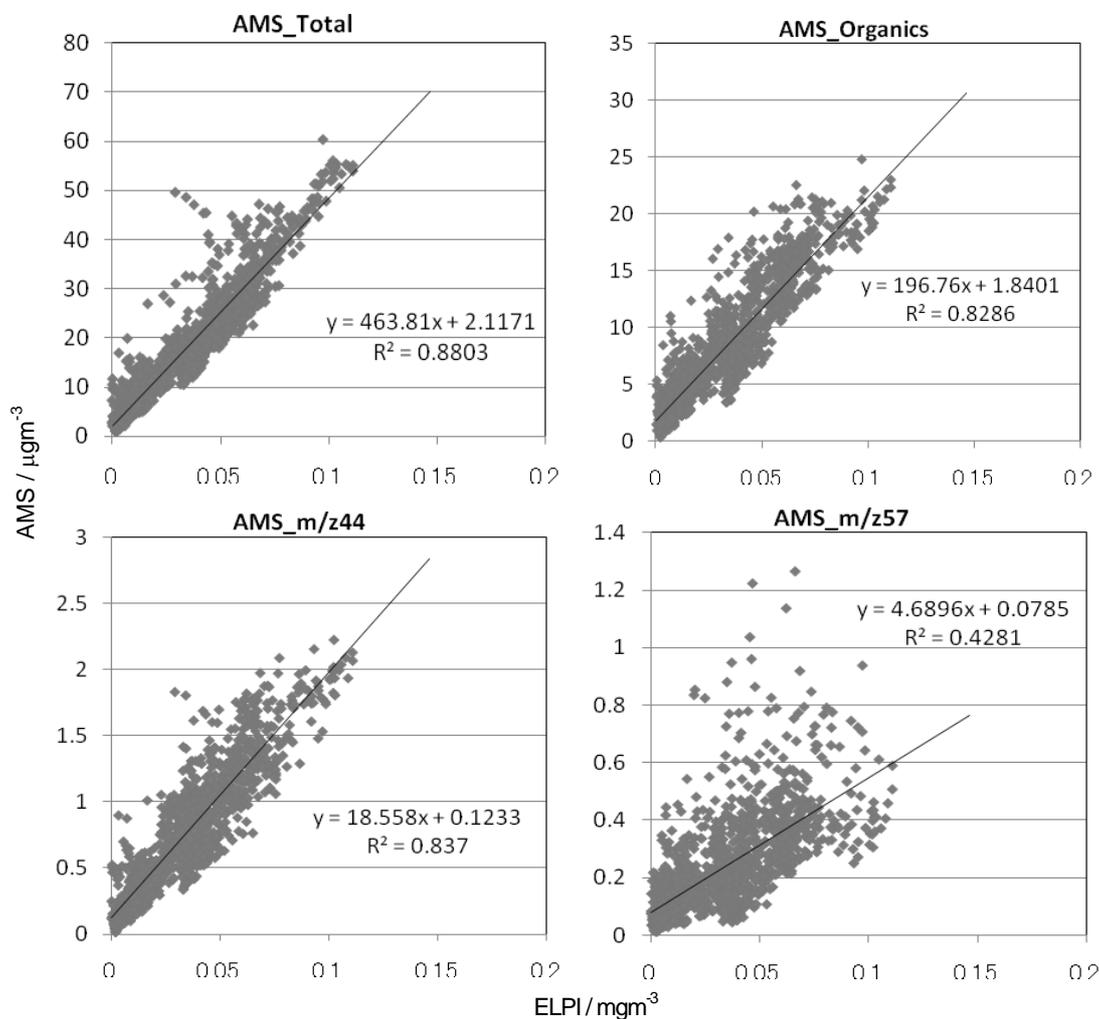


図3 エアロゾル質量分析計 (AMS) および電子式低圧インパクト (ELPI) による2009年2月2日~18日の大気中粒子濃度の散布図