

有機粒子に関する若干の考察

横田 久司 上野 広行 藤原 哲之*

(*東京都立産業技術研究センター)

1 はじめに

PM_{2.5}等の成分としてChemical Mass Balance (CMB) 法などにより、二次有機粒子が20%程度の大きな寄与を占めていることが分かってきた¹⁾が、その成分についての情報は乏しい。また、大気質モデルCommunity Multi-scale Air Quality Modeling System (CMAQ) による三次元大気シミュレーションによる感度解析において、有機粒子 (OC) 濃度については排出量の過小評価だけでなく二次生成有機エアロゾル (SOA) の生成も過小評価であり、VOCからの粒子化モデルについて知見が十分でない²⁾とされている。そのため、どのような成分が有機粒子に含まれるかを明らかにすることが望まれている。また、健康影響の面からは有機粒子の量的な評価が可能となるような情報も必要と考えられる。ここでは、大気中の粒子を粒径別にサンプリングし、個数濃度と質量濃度との相関、粒子中に含まれる有機成分の定性について検討を行い、若干の考察を行った結果について報告する。

2 実験

(1) サンプリング及び粒子濃度測定

大気粒子は、2010年11月5日～25日の間、東京都環境科学研究所5階から大気を10時から16時までの6時間吸引し、11日分の試料を採取した。粒子の粒径別サンプリングには、電子式低圧インパクト (Outdoor Electrical Low Pressure Impactor, OELPI, DEKATI) を用いて、大気を 30 L/minで導入し、粒子を粒径別に分級・採取した。OELPI 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、7 ~ 4,030 nmの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 (個数/m³) を計算し、密度 1 g/cm³と仮定して質量濃度 (μg/m³) が求められる。各段に装着したアルミ箔により粒子を捕集し、精密天びん (ザルトリウス(株)製、SE2-F、読取限度 0.1 μg) により、秤量した。OELPI 以外にPM_{2.5}の標準的な測定法であるFRM法 (FRM-2000、旧R&P社製) による質量濃度測定を同時に行い、粒子密度の推計を行った。

(2) 有機成分の分析

粒子中の有機成分の分析には、加熱脱着GC/MS法⁵⁾を用いた。分析には加熱脱着装置 (TDS3 / CIS4, Gerstel) 及びガスクロマトグラフ - 質量分析計 (7890A / 5975C, Agilent Technologies) を使用した。OELPI の各捕集段のアルミ箔を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。詳細は既報³⁾の通りである。

3 結果

(1) 粒子測定結果の概要

測定期間中のOELPIによる粒径分布の平均的な例を図1に示す。粒径の 2 μm以上 (粗大側) に粒子成分が存在しなかったが、その理由は不明である。

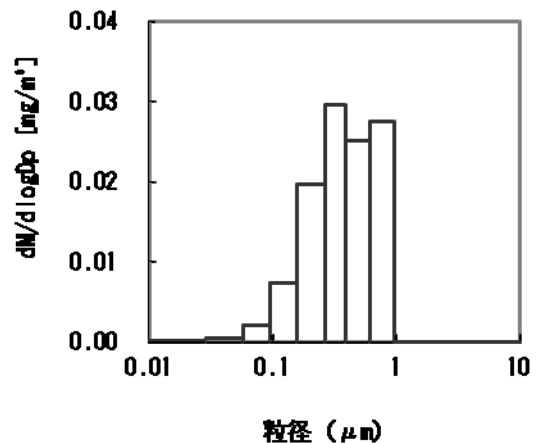


図1 測定期間中の粒径分布例

FRM法による質量濃度とOELPIのアルミ箔秤量値の合計質量濃度との比較を図2に示した。両者の相関は高く、アルミ箔を使用した粒径別の質量濃度は、アルミ箔による秤量値12枚の合計濃度は、FRM法による質量濃度の 7割程度であった。OELPIの粒径分布では粗大側の粒子が計測されなかったことが違いの一因であると考えられる。

(2) 粒子密度に関する考察

OELPIにより得られたアルミ箔の質量濃度と個数濃度から計算した質量濃度との比 (密度に相当) を求め、

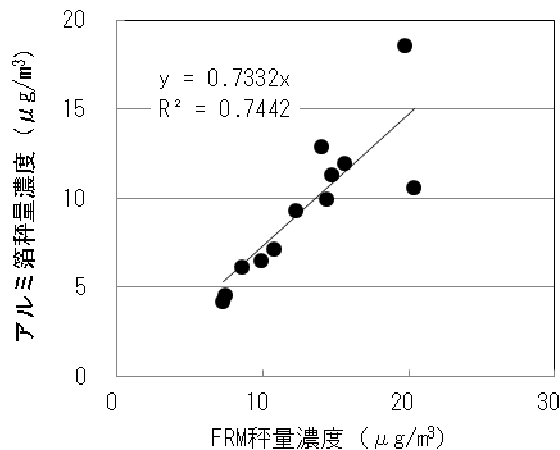


図 2 アルミ箔とFRM法による質量濃度測定と比較

粒径との関係を図3に示した。最小粒径のステージは捕集量が微小であったため除外している。密度は40nmで約1.0であるが、粒径が大きくなるに従い、400nmでは0.1を下回っている。齊藤ら⁴⁾は、ディーゼル排出粒子に関する有効密度の測定を行い、有効密度が40nmから400nmにかけて、約1.1 g/cm³から0.2 g/cm³に減少することを報告している。今回の結果は、環境大気であるが、密度の値はやや小さめであるが、傾向はほぼ一致していると考えられる。

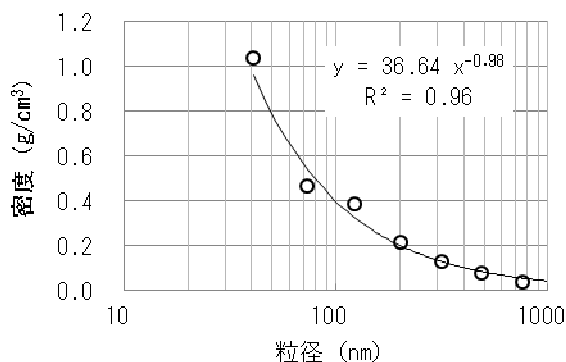


図 3 粒径と粒子密度の関係

(3) 有機粒子の定性結果について

アルミ箔に捕集した粒子を加熱脱着GC/MSにより分析した。実際の採取量は各ステージで1～30 μg程度の極めて微量で、このうちPM_{2.5}中の有機炭素成分は、前述のように約20%程度であり、この程度の極微量が分析の対象となる。定性された成分のうち、GC/MSデータベースとの一致率90%以上で、複数回以上検出された物質を検討の対象とした。また、GC/MSのコンタミネーション成分として知られる⁵⁾フタル酸系の物質等は除外した。その結果、

対象成分は10数種(表1参照)であり、非常に少なくなっている。定性した有機成分の特徴として、カルボン酸、飽和脂肪族炭化水素が多くなっている。ノナナル(C₉H₁₈O)については、大気反応により二次的に生成されるアルデヒドであるがガス状物質として測定された例⁶⁾がある。

コンタミネーションの減少と定性成分の増加については今後の課題である。

表 1 定性された成分

保持時間 (min)	名称
9.3	Nonanal
9.8	Benzenecarboxylic acid
10.1	1-Dodecane
10.8	Nonanoic acid
12.0	1-Tetradecene
15.0	Tetradecanoic acid
16.0	Hexadecane
16.3	Hexadecanoic acid
17.7	Octadecanoic acid
19.7	Octadecane
20.4	Hexacosane
20.4	Heptacosane
23.2	Nonacosane

(4) 有機粒子の特性について

粒子状物質に吸着する化学物質の割合は、一定の容積の大気中にガス状物質として存在する化学物質の濃度をC_{a,g}(単位: mg/m³)、浮遊粒子に吸着された化学物質の濃度をC_{a,p}(単位: mg/m³)とした場合、大気中の浮遊粒子に吸着されている化学物質の割合(φ)は、式(1)で定義される。以下の式(1)から(4)の導出については、産業技術総合研究所のホームページ⁷⁾に詳しく紹介されている。

$$\Phi = \frac{C_{a,p}}{C_{a,g} + C_{a,p}} \quad (1)$$

このφは大気中の浮遊粒子濃度(TSP, 単位: μg/m³)と浮遊粒子/ガス分配係数を用いて、式(2)のように変形できる。

$$\Phi = \frac{K_p \times TSP}{K_p \times TSP + 1} \quad (2)$$

ここで、K_p: 浮遊粒子/ガス分配係数(単位: m³/μg)

$$K_p = C_p / C_{a,g}$$

ただし、 C_p ：浮遊粒子中の化学物質濃度（単位：ng/ μ g）

$C_{a,g}$ ：空気中の化学物質濃度（単位：ng/ m^3 ）

Finizoら⁸⁾によれば、気液平衡の理論から幾つかの仮定をおくと、オクタノール/空気分配係数 (K_{OA}) を用いて、 K_p が以下の式で計算できる。

$$\log K_p = \log K_{OA} - 12.61 \quad (3)$$

さらに、Junge⁷⁾によれば、 Φ を下記の式で推定している。

$$\Phi = \frac{C_J \times \theta_J}{P_0 + C_J \times \theta_J} \quad (4)$$

ただし、

C_J ：Jungeの定数 (=17 Pa/cm)、化学物質により変わらないとしている。

θ_J ：浮遊粒子の全表面積。ここでは、 1.1×10^{-5} cm^2/cm^3 とした。

P_0 ：化学物質の飽和蒸気圧 (P_a)

ここでは、EPI Suite (v4.10)¹⁰⁾から、各成分の K_{OA} を求め、式(2)、(3)により、 Φ を算出した。なお、式(2)では、TSPのかわりに当所6階で測定したSPM濃度を使用している。また、求めた Φ から、式(4)により各成分の蒸気圧 P_0 を求めた。

実測された有機粒子の炭素数と蒸気圧の関係を図4(a)に、粒子に吸着される割合との関係を図4(b)に示した。代表的な二次有機粒子 (SOA) の成分とされているジカルボン酸や、比較対照としてカルボン酸、飽和脂肪族及び芳香族炭化水素も同時にプロットしている。

蒸気圧0.01Pa以下の物質であれば粒子化しやすいとされているが、実測有機粒子では蒸気圧が0.01Pa以上でも、粒子化していることが推測される。また、粒子に吸着される割合が0に近い物質も、実測有機粒子として存在していることが分かる。これらの物質は炭素数10以上のアルカン類が多くなっている。

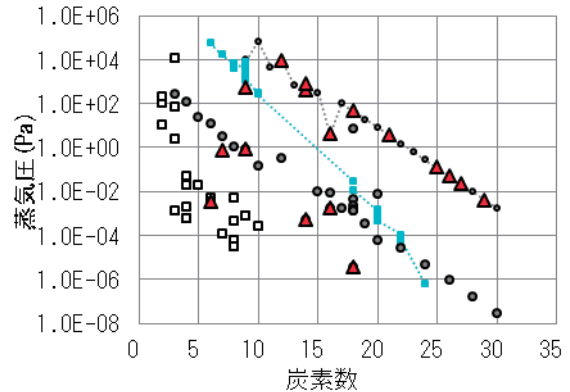
4 まとめ

本報告は途中段階であるが、現時点での成果は以下のとおりである。

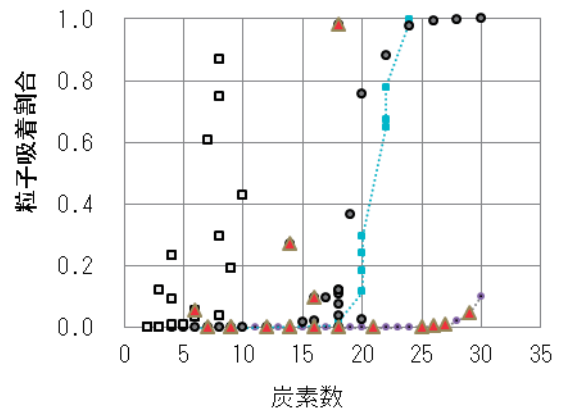
(1) 粒子密度について

既報と概ね一致する結果が得られており、この結果が活用できれば極微小粒子の定量が可能となる。

(2) 有機粒子の特性に関する検討を行い、吸着割合が低い



(a) 炭素数と蒸気圧



(b) 炭素数と粒子吸着割合

- アルカン
- 芳香族
- カルボン酸
- ジカルボン酸
- ▲ 実測粒子

図 4 炭素数と粒子特性の関係

(a)炭素数と蒸気圧、(b)炭素数と粒子への吸着割合

* 関連する炭化水素 (アルカン類、カルボン酸、ジカルボン酸、芳香族) の特性も示した。

とされてきた成分の粒子化が起きている可能性を指摘した。前述のように、CMAQによる粒子化モデルではSOAの生成が過小評価とされており、この検討を進めることは有用と考えられる。

ただし、データ数が少ないこと、GC/MS分析に供する試料質量が微小であり、そのためにコンタミネーションの影響も強く受けていること、さらに、定性された有機

成分数が少なく、SOAの指標¹⁰⁾として知られるジカルボン酸も定性できていないことなど課題は多い。今後は、OELPIによる大気的大量サンプリングや併行して検討している誘導体化-加熱脱着GC/MS法¹¹⁾によるSOA指標物質の分析を行う必要がある。

本研究は、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「都市の安全・安心を支える環境浄化技術開発」の一環として行われたものである。

参考文献

- 1) 横田ら、CMB 法によるPM2.5 発生源寄与割合の試算について、東京都環境科学研究所年報2010、p.148-149
- 2) 茶谷聡，森川多津子，中塚誠次，松永壮、3次元大気シミュレーションによる2005年度日本三大都市圏PM2.5濃度に対する国内発生源・越境輸送の感度解析、大気環境学会誌、46(2)、pp.101-110（2011）
- 3) 吉野ら、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、東京都環境科学研究所年報2009、p.133-136
- 4) 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 研究評価委員会「革新的次世代低公害車総合技術開発」事後評価報告書、平成22年2月
- 5) <http://www.an.shimadzu.co.jp/eds/eds-faq/eds-faq7.htm>
- 6) Bowman J H. et.al, Atmospheric Chemistry of Nonanal, Environ. Sci. Technol., 37(10), 2218-2225(2003)
- 7) <http://unit.aist.go.jp/riss/crm/fate/index.html>
- 8) A. Finizio, et.al, Octanol-air partition coefficient as predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. Atmospheric Environment. 31: 2289-2296(1997)
- 9) http://www.epa.gov/opptintr/exposure/pubs/epis_uedl.htmよりダウンロード
- 10) 佐藤圭、二次粒子の生成：イソブレン酸化に関する最近の研究、エアロゾル研究, 23(3), 172-180 (2008)
- 11) 上野ら、誘導体化-加熱脱着GC/MS法によるPM_{2.5}中 有機成分分析法の検討、東京都環境科学研究所年報2011,pp.139-142, (2011)