自動車関連の微小粒子生成に関する研究

Investigation on Secondary Formation of Fine Particles Related to Autoexhaust

坂本　和彦[1*]、王　青躍[1]、関口和彦[1]、塩谷　健二[1]、
Oritz Ricardo[1]、Bao Linfa[1]、島田　悟[1]
Kazuhiko Sakamoto[1], Qingyue Wang[1], Kazuhiko Sekiguchi[1], Kenji Enya[1],
Oritz Ricardo[1], Bao Linfa[1], Satoru Shimada[1]

[1] 埼玉大学大学院理工学研究科
Graduate School of Science and Engineering, Saitama University

Abstract

Atmospheric aerosols are important for their effects on global climate change and human health. Volatile organic compounds emitted from mobile and natural sources into the atmosphere change through photochemical reactions into lower vapor pressure compounds, these compounds condense and produce aerosol. In this study, formation of secondary organic aerosol from toluene (as anthropogenic VOC) and isoprene (as biogenic VOC) was investigated using a 2.1 m^3 smog chamber. In order to elucidate the effect of relative humidity on generated aerosol growth, toluene and mixtures of it and isoprene were irradiated for 6 hours. These results for photochemical reaction suggest that the relative humidity affects on the composition and growth of secondary generated organic aerosols.

Key Words: Secondary aerosol, Relative humidity, Aerosol composition, Growth

1.　はじめに

大気中における揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds: VOC)は、光化学反応に伴うオゾン生成や有機粒子の二次生成に関わり、我が国においては、光化学オゾンや浮遊粒子状物質(Suspended Particle Matter、SPM)の環境基準達成を考慮して、大気汚染防止法の改正により、VOC の排出抑制対策が進められているところである。

我が国における 2000 年度の人為起源による VOC の発生源別排出量は、年間約 185 Mg[1]であり、排出される VOC 成分はトルエンを始めとしキシレン、1,3,5-トリメチルベンゼンと多種多様である[2)]。これらは人為起源炭化水素として分類されるが、植物等が放出するものは自然起源炭化水素であり、世界で年間 491 ~ 1150 Tg と報告されている[2]。自然起源炭化水素の主な化合物には、針葉樹などから放出されるα-ピネン、β-ピネンなどのテルペン類があり、その構成単位であるイソプレンは年間 490 Tg C の排出が報告されている[3]。環境中へ放出されている VOC の種類は非常に多く、地域やそれぞれの国における産業や交通の発達の程度により VOC の組成は大きく変化している。これらの VOC は大気中に放

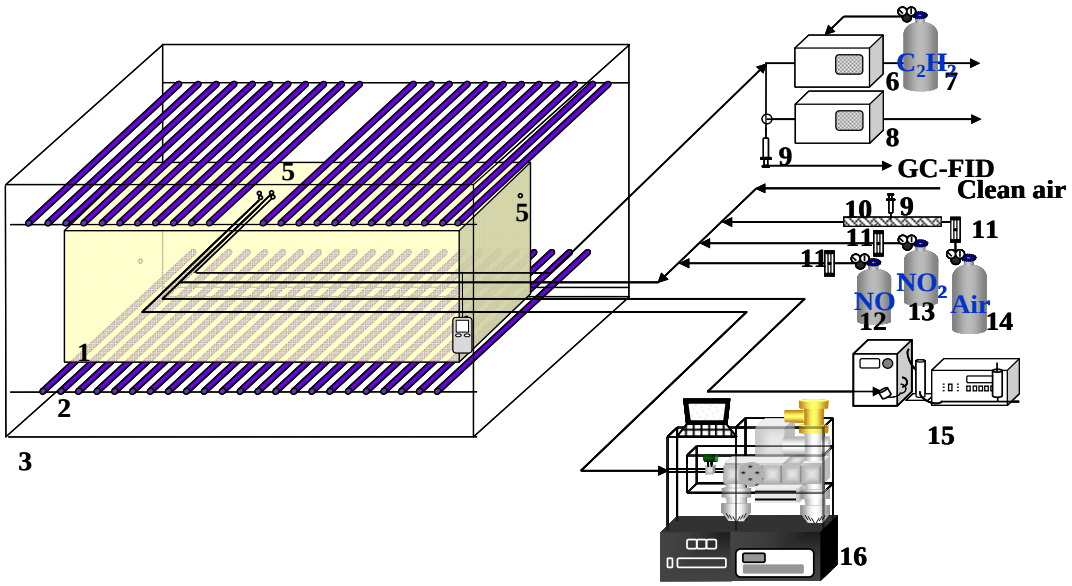
* 〒338-8570　さいたま市桜区下大久保２５５
電話：048-858-3519 FAX：048-858-9542
Email：sakakazu@env.gse.saitama-u.ac.jp

出され、太陽光を受け、光化学反応によって光化学オキシダントや SPM を生成するため、それらの原因物質とされている。

大気汚染対策に当たって、VOC の大気中での反応、生成粒子やその動態を解明することは、大気汚染対策を進めるための重要な課題となっている。しかし二次生成有機粒子(Secondary Organic Aerosol: SOA)は光化学反応を介して生成されるため、その発生機構、組成といった物理的性質、またエアロゾルの変質やその表面反応などの化学的性質など明らかになっていない部分が多い。この様々な特性を解明するために、数多くの室内実験およびフィールド観測が行われ、SOA 生成に影響を与える様々な因子の解明が行われている。それらにより、SOA 生成や成長に温度、湿度、炭化水素の種類、NOx－炭化水素比、および既存粒子の酸性度など数多くの因子による影響が解明されつつある[3 ~ 5]。しかし、一般大気では気象条件を始めとし、多くの影響因子が随時変動しているため室内実験の結果の一般大気への適用は難しいのが現状である。

我が国では、SPM の大気環境基準の長期的達成を目指して、自動車排ガス対策や固定発生源からの VOC 排出抑制対策が進められている。SPM は、国、地方自治体ごとに様々な対策や調査が行われ、特にディーゼル排ガスに対する規制が強化され、元素状炭素濃度の低減に見られるように、かなり改善されてきている[6]。その一方で有機粒子についての改善傾向は顕著ではなく、一次排出以外の発生源、すなわち二次生成が寄与している可能性を示唆している。また、最近の炭素同位体を利用した研究によれば、炭素粒子中に高い割合でバイオマス起源のものが含まれていることが報告されている[6]。そのため、人為起源の一次粒子や VOCs の排出抑制が進められる中で、自然起源の VOCs の有機粒子の二次生成への影響を把握することが重要となっている。

SOA の前駆体となる VOC に焦点を当てて行われてきた研究において、SOA を効率的に生成する VOC は環状アルケンおよび芳香族炭化水素であるとさ



1 : Smog chamber	**5 : Gas port**	**9 : Syringe**	**13 : 100 ppm NO_2**
2 : BLB lamp	**6 : O_3 analyzer**	**10 : Ribbon heater**	**14 : Clean air**
3 : Temperature controlled room	**7 : 7 % Ethylene**	**11 : Flow meter**	**15 : SMPS**
4 : Thermo hygrometer	**8 : NOx analyzer**	**12 : 100 ppm NO**	**16 : AMS**

Fig. 1. Schematic diagram of the smog chamber.

れており、都市周辺の SOA 生成に関しては芳香族炭化水素の寄与が大きい[7]ことが知られている。

そこで、本研究では、塗料や自動車からの年間排出量の多い人為起源炭化水素の代表的な物質であり、エアロゾル生成能が高いトルエンを人為起源炭化水素として取り上げ、排出量の多い自然起源炭化水素として、エアロゾル生成能はほとんどないとされているイソプレンを取り上げ、AMS により粒子生成について検討することとした。

本研究で用いる光化学スモッグチャンバーの特性試験を行うとともに、HC-NOx-Air 系の光化学反応を乾燥（Dry、R.H. < 8, 12 %）条件および加湿（Wet、R.H. 45, 66 %）条件で行い、湿度が光化学反応や粒子成長に与える影響を調査した。

2. 実験方法

2. 1 実験装置

室内スモッグチャンバーシステム

Fig. 1 に装置概要図を示す。このスモッグチャンバー（以下チャンバー）は寸法が縦 1.8 m、横 2.9 m および高さ 2.5 m の温度・湿度の制御可能な室内に取り付けられている。この室内の内壁はアルミ板で覆われており、壁面で光を反射するようにしてある。室内には紫外線光源としてブラックライトブルー（BLB、三共電機）ランプが上下に 23 本ずつ取り付けられており、3 段階に光強度を調節できる。また、スモッグチャンバーには厚さ 0.5 μm のポリフッ化ビニル樹脂フィルムで作られた容積 2.1 m^3、表面積と体積の比（S/V）4.95 m^{-1} のテドラーバッグ（フロン工業製）を用いた。

ガス分析およびガス導入ラインはアルミテープで遮光処理を施したテフロン管を用い、成分ガスの光による変化を防いだ。粒子分析ラインには粒子吸着を低減するためタイゴン管を用いた。チャンバー内の温度および湿度を、室内のガス分析ラインに温湿度計の測定部を取り付けて測定した。

試薬・ガス

本研究で用いた標準ガス、キャリアーガス、試薬を Table 1 にまとめて示す。

NOx、O_3、VOC の測定

NOx、O_3、VOC は、それぞれ化学発光法窒素酸化物自動測定器（NOx 計、紀本電子工業 MODEL-265P）、化学発光法オゾン計（O_3 計、紀本

Table 1. Chemicals

Carrier gas (He)	2.7 ml/min
Make up gas (N_2)	40 ml/min
Air	400 ml/min
Hydrogen	30 ml/min
Injector temperature	180 ℃
Detector temperature	250 ℃
Initial temperature	50 ℃
Initial holding time	0 min
Final temperature	200 ℃
Final holding time	2 min
Temperature	40 ℃/min

Table 2. The condition of hydrocarbon analysis for GC-FID

Chemicals	Grade	Company	Object
NO gas	102 ppm/N_2	Takachiho-syohji	Experiment
NO_2 gas	102 ppm/N_2	Takachiho-syohji	Experiment
He gas	> 99.99995 %	Suzuki-syohkan	Carrier gas for GC
H_2 gas	> 99.999 %	Suzuki-syohkan	Analysis
N_2 gas	> 99.999 %	Suzuki-syohkan	Make up gas for GC
Toluene	∞ pure	Wako Chemical Industries	Experiment
Isoprene	95%	Wako Chemical Industries	Experiment

電子工業 OA-685)、水素炎検出器付きガスクロマトグラフ（Gas Chromatograph Flame Ionization Detector、GC-FID 島津 GC-14A)により測定した。GC-FID によるトルエンとイソプレンの分析にはキャピラリーカラム DB-5(内径 0.32 mm、長さ 30 m、膜厚 1 μm）を用いた。分析条件を **Table 2** に示す。

粒径分布の測定

生成粒子の粒径分布は、走査型モビリティ粒径分析器（Scanning Mobility Particle Sizer、SMPS、TSI）により測定した。SMPS は DMA (Differential Mobility Analyzer) と CNC（Condensation Particle Counter）から構成されており、DMA で粒子の分級、CNC で粒子の計数を行い、DMA と CNC を組み合わせることで、粒径別の個数濃度が測定可能となる。

エアロゾル組成・粒径分布の測定

エアロゾル質量分析計(Aerosol Mas Spectrometer: AMS）[8]は、揮発性または半揮発性サブミクロンエアロゾルの粒径と化学組成を定量的に測定する装置である。AMS は、単一粒子については限定した情報しか与えないが、粒子の集合体としての組成の情報を与える。

2. 2　実験方法

NOx 計、O_3 計は毎分データロガー（西川計測、MV-200）にて記録し、GC-FID は毎 15 分、SMPS は毎 8 分、走査範囲 14.9 ~ 626.4 nm にて、AMS は毎 10 秒にて測定した。

2.3 チャンバー特性評価

本研究では光照射チャンバーを用いているため、ガス成分およびエアロゾルがその壁面に吸着され、損失することが予想される。特に、分析装置等によるガスの吸引による体積変化がもたらすS/Vの変化が各成分の減衰に影響を大きく与えることが予想される。室内のチャンバーはテフロン製であるため、ガスおよび粒子の吸着が予想される。また、BLB ランプを用いた室内実験であるので、実験中における光強度を把握する必要がある。光強度を表すものの一つに NO_2 の光分解による解離定数があり、本研究では光強度をこの NO_2 解離速度定数によって表現する。

ガス減衰調査

チャンバー内のガスを完全排気後、クリーンエアーならびに減衰調査対象ガス成分を所定濃度になるように導入し、全体で体積は 2100 L とした。

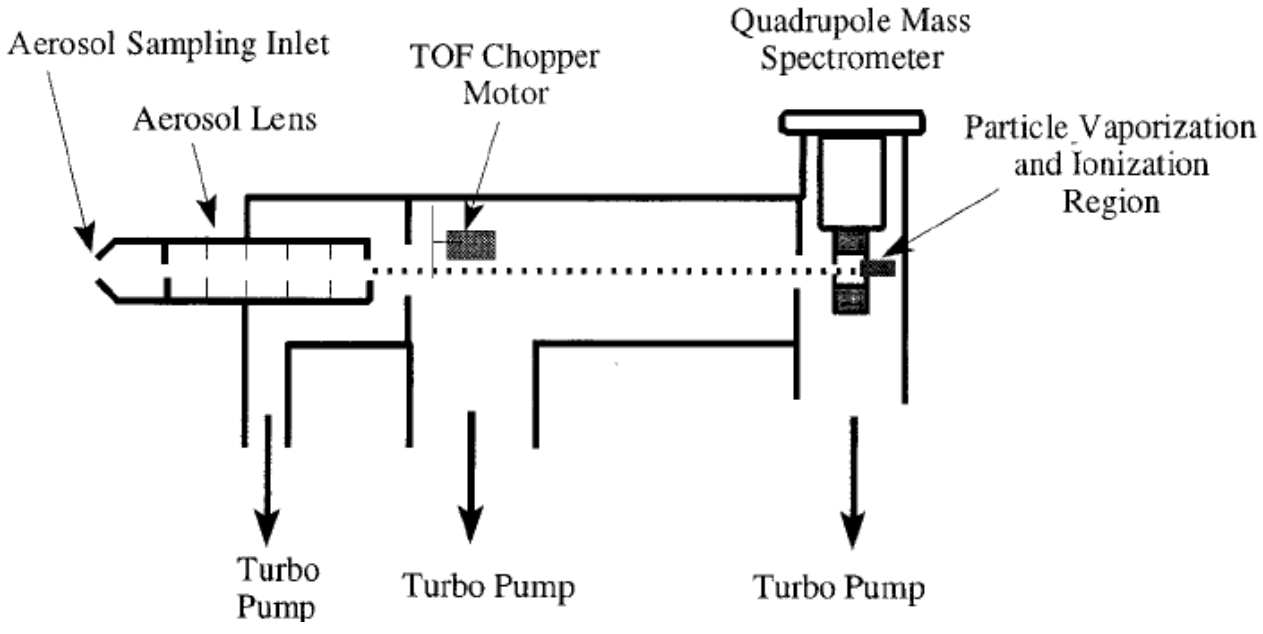


Fig. 2. Schemtic diagram of the AMS.[8]

NO、NO_2 は標準ガス、O_3 に関しては、オゾンランプを組み込んだ容器内に 2.0 L min^{-1} でクリーンエアーを導入して、オゾンを発生させ、それぞれをチャンバーに導入した。炭化水素に関しては、液体試薬をリボンヒーターで加熱したガラス管内にマイクロシリンジを用いて注入し気化させ、流速 5 L min^{-1} のクリーンエアーでチャンバー内に導入した。最終的には、いずれの場合もさらにクリーンエアーをチャンバーの体積が約 2100 L になるように導入し、チャンバー内のガスを混合した。

NO、NO_2 および O_3 は約 300 ppb、炭化水素はトルエンを約 14 ppm、イソプレンを 5 ppm の濃度にした。濃度が安定したところで、ポンプを用いて 10 L min^{-1} で排気し、減衰調査を開始した。室温は 25.5 ± 5 ℃、湿度は 10 %以下かつ暗条件で調査を行った。

また、O_3 についてはチャンバー内壁の活性点での吸着・分解による損失が考えられるため、ポンプによる排気を行わないで、体積変化の小さい場合の減衰も調査した。

成分ガスの減衰を擬一次反応として扱い、反応開始後の時間 t における成分ガスの初期濃度に対する対数比から得られる傾き、擬一次反応速度定数 k を算出し、ガス成分の減衰速度を得た。

エアロゾル減衰

光照射実験終了後、BLB ランプを消灯し、活性種である O_3 を除去するために、過剰量の NO を導入した。O_3 濃度が 5 ppb 以下になったのを確認した後、チャンバー体積が約 2100 L となるようにクリーンエアーを導入した。ガス減衰調査と同様にポンプを用いて 10 L min^{-1} で排気し、体積変化によるエアロゾル減衰を調査した。評価方法はガス減衰調査と同様に行った。

NO_2 光分解速度定数測定

チャンバーに NO_2 を導入し、濃度安定後に BLB ランプを点灯し、光定常状態における NO、NO_2 および O_3 の濃度を測定し、NO_2 の光分解速度定数、0.24 min^{-1} を得た。

光照射実験

チャンバー内のガスを完全に排気した後、クリーンエアーを 40 L min^{-1} で 40 分間導入した。クリーンエアーをリボンヒーターで加熱したガラス管にマイクロシリンジで注入した。トルエン約 45 μL およびイソプレン約 8.6 μL をリボンヒーターで加熱したガラス管内にマイクロシリンジを用いて注入し気化させ、流速 5 L min^{-1} のクリーンエアーで 10 分間チャンバー内に導入した。続いて、100 ppm NO および 100 ppm NO_2 ガスボンベから NO（NO_2）ガスをそれぞれ流速 0.9 L min^{-1} でおよび 0.1 L min^{-1} で 10 分間導入した。続いて、100 ppm NO および 100 ppm NO_2 ガスボンベから NO（NO_2）ガスをそれぞれ流速 0.9 L min^{-1} でおよび 0.1 L min^{-1} で 10 分間導入した。最後に、クリーンエアーをチャンバー体積が 2100 L となるように導入した。

加湿条件での実験では、50 ℃の超純水で満たしたガラス管に多孔質テフロン（PPTFE）管を通し、クリーンエアーを通気することで相対湿度（Relative Humidity、R. H. ）約 45 %の加湿ガスを得た。ガスの導入の後、各ガス成分の濃度を測定し、濃度が安定したところを初期濃度とし、BLB ランプを照射し、実験を開始した。実験は 185 分間行い、その間の室温は 25.±5 ℃であった。

ガス状、粒子状カルボニル等のサンプリングはアニューラデニューダーフィルターパック（AD-FP）法[9]にて行い、実験開始後 30、100、160 分後に 80 L 捕集した。デニューダーは 2 チャンネルのものを 3 本使用し、フィルターは石英繊維フィルター47 mmφを 3 枚使用している。ジカルボン酸捕集では、デニューダーの 1 本目に 3 %KI 溶液を塗布し、2、3 本目には 1 %$NaCO_3$ 溶液を含浸させた。また、カルボニル化合物に関してはデニューダーの 2、3 本目には PFBHA 溶液を塗布し、フィルターは 3 枚とも含浸させたものを用いた。

ジカルボン酸、カルボニル化合物はブチル誘導体化、シリル誘導体化をそれぞれ行った後、GC-MS にて分析を行った。

チャンバー洗浄

実験終了後、チャンバー内のガスを 8 割ほど排気した。この後、高濃度 O_3 を導入し、BLB ランプを 2 時間照射した。再びチャンバー内のガスを排気し、クリーンエアーを導入した。室温を 45 ℃に調節し、クリーンエアー10 L min^{-1} で導入し、同時にチャンバーから 10 L min^{-1} で排気した。これを 10 時間行い、室温を 25 ℃に設定し、チャンバー内のガス濃度を測定した。この洗浄操作により、各々のガス成分濃度は 3 ppb 以下とすることができた。また、エアロゾル個数を SMPS で測定したところ、10^2 cm^{-3} オーダーとなっていた。

3. 結果と考察

3.1 チャンバー特性

(1) O_3 減衰

ポンプによる排気を行わなかった場合の O_3 減衰は約 1.0 % h^{-1} であり、O_3 の濃度は時間経過に対しほとんど変化を示さなかった。これは、O_3 がチャンバー内壁の活性点へ取り込まれ、反応による消費が無いことを示している。

一方、**Fig. 3** はポンプによる排気を行った場合の O_3 減衰である。実験開始から、およそ 120 分（約 1200 L 排気、S/V 11.6、ln {(S/V) / $(S/V)_0$} 0.98）から O_3 濃度が減少していることが伺える。これは、体積減少による S/V の増加によるものと考えられ、120 分（1200 L）排気以降の実験結果に大きく影響すると判断した。一方、120 分までの減衰を擬一次反応として扱うと、その減衰率は 0.9 % h^{-1} となり、排気を行わない場合とほぼ同程度であった。

(2) NOx 減衰

Fig. 4 に NO および NO_2 の減衰を示す。O_3 と同様、およそ ln {(S/V) / $(S/V)_0$} 0.98 を経過したあたりから減衰が大きくなっており、120 分までの減衰から、減衰率を算出したところ、NO は 0.8 % h^{-1}、NO_2 は 1.1 % h^{-1} となった。

(3) 炭化水素減衰

トルエンおよびイソプレンについては、125 分から 150 分の間に大きな減衰が見られた。125 分までの減衰から、減衰率を算出したところ、トルエンは 3.5 % h^{-1}、イソプレンは 3.1 % h^{-1} となった。

以上の結果から、排気 120 分以降、すなわち約 1200 L 以上体積が減少した際、ガス成分の濃度に大きな減衰が見られたが、1200 L 排気に到達するまでは、減衰率は最大で 3.5 % h^{-1} であり、一分値にするとその 60 分の 1 となり、測定機器の測定誤差範囲に隠れてしまう。そのため、本研究においては、チャンバーの体積減少は 900 L 程度と見積もられるため、減衰の反応に与える影響は小さいと判断し、

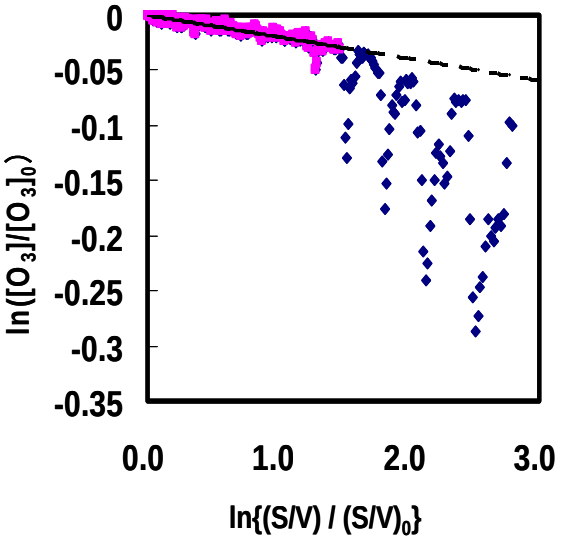


Fig. 3. Decay of O_3 due to changing S/V ratio.

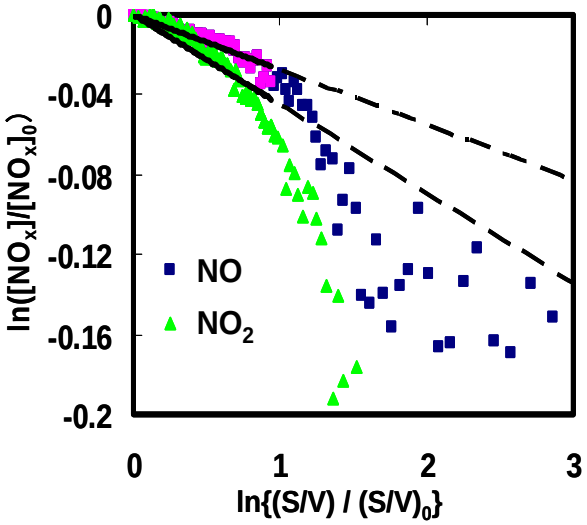


Fig. 4. Decay of NOx due to changing S/V ratio.

濃度補正は行わなかった。

(4) エアロゾル減衰

Fig. 5、6 はそれぞれ粒径別エアロゾル減衰およびエアロゾル質量濃度減衰を示している。縦軸は *t* 分後の初期質量濃度との対数比を表しており、横軸は *t* 分後の初期 S/V との対数比、体積減少量（L）である。

Fig. 5 では粒径ごとに減衰のプロットが示されているが、これには、壁面吸着による損失だけではなく、粒子同士の凝集による小粒径側の粒子の損失も考えられるため、減衰の様子が異なると考えられる。一方、Fig. 6 では質量濃度を見ているので、凝集による小粒径側の損失の影響はなく、壁面吸着による損失を表現していると言え、減衰率は Fig. 6 の傾きから算出した。ただし、ガス成分減衰と同様 120 分以前、すなわち体積減少量が 1200 L 以下での傾きを用いた。減衰率は乾燥条件で 17.2、加湿条件で 17.9 % h^{-1} とほぼ同程度となった。体積変化あたりの減衰率に換算するとそれぞれ 1.72 % L^{-1}、1.79 % L^{-1} となった。

得られた減衰率はガス成分減衰より大きく、測定結果に影響を及ぼしていることが予想されるが、総質量に関する減衰率のみが明らかとり、粒径別の減衰率は判明していない。エアロゾルの減衰は粒径ごとに異なるため、粒子成長が進行している反応中でのエアロゾル減衰の補正を行うことは難しい。よって、今回得られたエアロゾルのデータは低く見積もられていることに留意する必要がある。

3.2 SMPS による個数濃度測定結果

Fig. 7 はトルエン/イソプレン混合系における乾燥条件および加湿条件において、それぞれ光照射開始後の 38、62、182 分での SMPS による個数濃度分布を示している。エアロゾルは光照射開始から 30 ~ 38 分の間に生成し始め、乾燥条件では 62 分まで新粒子生成が確認できる。一方、加湿条件下では時間経過とともに個数濃度が増加するが、乾燥条件のものと比べ、その増加は小さい。62 分以降、乾燥条件では個数濃度が減少し、ピーク粒径が大粒径側に

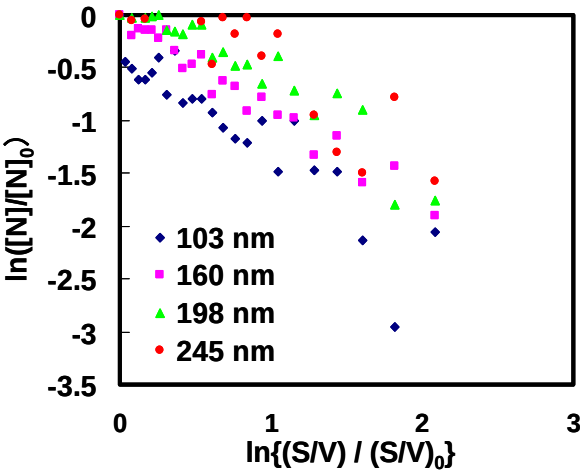


Fig. 5. Decay of 103, 160, 198 and 245 nm aerosols due to changing S/V ratio, respectively.

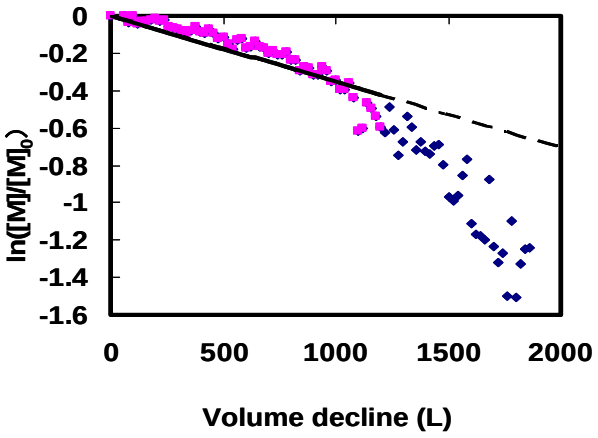


Fig. 6. Decay of mass concentration of aerosol due to volume decline.

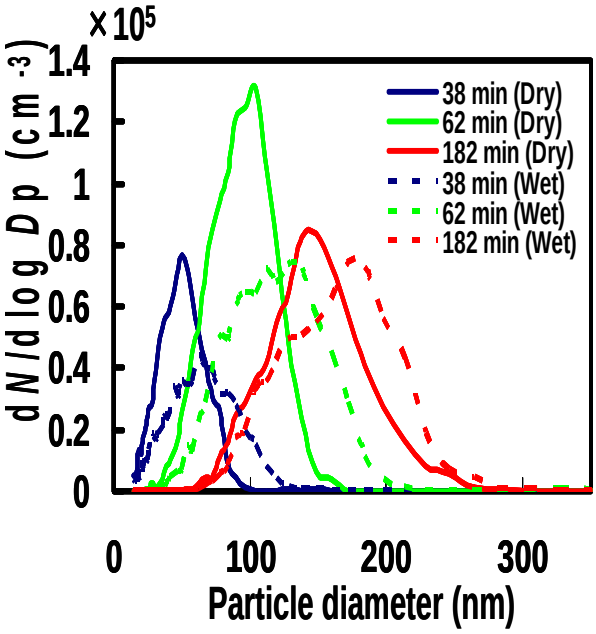


Fig. 7. Size distribution of organic aerosol at 38, 62 and 182 min, respectively in photo irradiation experiment under dry (solid line) and wet (broken line) condition.

シフトしていることから、凝集による成長が起こったものと示唆される。加湿条件では、個数濃度に多少の変動があるものの、ほとんど変化はなく、ピーク粒径が大粒径側にシフトしていたことから、トルエンから O_3 などの活性種によって生じたガス状分解生成物が、粒子表面上に凝縮し、成長したものと考えられる。

3.3 AMS による粒子生成率評価

トルエン/イソプレン混合系の光照射実験において、AMS から得た加湿条件でのエアロゾルの水分の質量で見た粒径分布の推移を調べた。これより、エアロゾル全体から比べると数%であるが、生成したエアロゾルに水分が含まれており、時間経過とともに水分の濃度が高くなっていた。一方、乾燥条件ではエアロゾル中の水分は検出されなかった。

時間経過によるエアロゾル生成率の変動において、エアロゾル生成開始時から光照射開始後 80 分までの生成率において乾燥条件での生成率が高い。これは、乾燥条件では、加湿条件に比べエアロゾル発生時の個数濃度が 2 倍近く高いため高い生成率を示したと考えられる。しかし、80 分から 110 分時で加湿条件では生成率が増加傾向を示すのに対し、乾燥条件では減少傾向を示している。また、110 分以降ではいずれの条件においても、生成率が減少傾向を示していることが分かる。この原因として考えられることは、バッグ壁面へのエアロゾル沈着速度がエアロゾル生成量を上回ったことがある。エアロゾルの減衰は両条件において一定の速度であると考えられるので、減少傾向を示す原因は生成および成長速度の低下であると言える。

乾燥条件では、早い段階で減少傾向を示し始めたが、加湿条件では減少傾向が乾燥条件ほど明らかではない。加湿条件では、反応の進行に伴ってエアロゾル中の水分量が増加していたことから、生成した粒子に水膜が形成されたものの個数が増加し、ガス成分の取り込みが容易に、あるいは取り込まれる量が増加したため、不均一核形成が起こりやすくなったと予想され、このため、加湿条件の方がエアロゾル成長速度が速かったためと考えられる。

参考文献

[1] 環境省 (2002) 特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律に基づき国が算出する届出外排出量の推計方法に関する考え方について（案）参考 10, 報道発表資料.

[2] 中杉修身 (2005) VOC とは何かーVOC 問題の全容ー、VOC 揮発性有機化合物排出抑制普及推進セミナー、平成 17 年 3 月.

[3] Olaf Böge, Yunkun Miao, Aantje Plewaka, Hartmut Herrmann、2006, Formation of secondary organic particle phase compounds from isoprene gas-phase oxidation products: An aerosol chamber and field study, *Atmospheric Environment* , **40,** 2501-2509.

[4] Kwangsam Na, Chen Song, David R. Cocker III (2006) Formation of secondary organic aerosol from the reaction of styrene with ozone in the presence and absence of ammonia and water, *Atmospheric Environmen*t, **40**, 1889-1900.

[5] Nadine M. Czoschke, Myoseon Jang (2006) Acidity effects on the formation of α-pinene ozone SOA in the presence of inorganic seed, *Atmospheric Environment,* **40**, 4370–4380.

[6] 坂本和彦 (2008) 自動車排ガス規制と大気粒子状物質の組成変化, 混層流, **22**, 357-36 .

[7] 日本エアロゾル学会 (2004), エアロゾル用語集, 京都大学学術出版会, 36-37.

[8] Aerosol Mass Spectrometer Operator Manual (2002) Aerodyne Research, Inc, Version 3.2, 2-4.

[9] Ortiz, R., Hagino, H., Sekiguchi, K., Wang Q., Sakamoto K. (2006) Ambient air measurements of six bifunctional carbonyls in a suburban area, *Atmospheric Research*, **82**, 709-718.