

超微粒子における内気外気相関と 室内寄与発生源評価に関する研究

Study on indoor/outdoor correlation of ultrafine particles and evaluation of their emission sources contributed in indoor air

循環制御研究室 06ME203 石川 信幸 (Nobuyuki ISHIKAWA)
指導教員 坂本 和彦 教授
(関口 和彦 助教)

Abstract

Indoor and outdoor sampling was simultaneously performed from December 1 to 15, 2004 (period 1), November 7 to 11, 2006 (period 2) and June 17 to 25, 2006 (period 3). The indoor and outdoor ultrafine particles were classified and collected on quartz fiber filters using PM_{0.1} impactor filters. The real-time measurement of size-resolved number concentrations was carried out with a Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) and an UltraFine Particle Counter (UFPC). Organic carbon (OC), elemental carbon (EC) and PAHs concentrations were analyzed by a thermal-optical carbon analyzer (IMPROVE method) and a HPLC with FL and UV detectors for 4-7 rings PAHs, respectively. It was showed that human existence greatly affect the number concentrations of indoor particles in the diameters of 0.01~0.3 μm, 1.0~2.0 μm and 2.0~2.5 μm and the value of indoor/outdoor determination coefficient was the highest for the diameters of 0.3~0.5 μm and 0.5~1.0 μm. On the other hand, a very high correlation of EC concentrations of PM_{0.1} was obtained, and this result was discrepant with the number concentrations results in the diameter of 0.01~0.3 μm. These results suggest that the particles of 0.1 μm or less can easily enter from outdoor, however, particles generation in ultrafine mode concerning OC component by human existence gave the adverse effect in the correlation of number concentration of 0.01~0.3 μm. From these results, it was indicated that on the research of indoor/outdoor relationship for ultrafine particles, considering of not only number concentration but also chemical composition is important for the accurate evaluation.

Keyword: ultrafine particles, PAHs, carbon component, infiltration

1. はじめに

1980年代に入る頃から欧米を中心に、シックビル症候群や、シックハウス症候群の問題が取り上げられる様になり、依然として室内環境における汚染問題は注目されている。また、人間は生涯の内、80%以上の時間を室内空間で過ごすとも言われており¹⁾、室外のみならず、室外からの汚染物質の侵入も踏まえた室内での環境影響評価が重要である。

汚染物質は、ガス状物質と粒子状物質からなり、室内空間に存在する浮遊粒子状物質は、室内で発生したものと室外から侵入してきたものの2つに大別される。発生源が付近にないような家屋やオフィスでは、室内空間自体から発生するものが、室内空気汚染の原因となる。一方で、道路近傍の家屋やオフィスでは、変異原性・発癌性を有する多環芳香族炭化水素類 (PAHs) を含有する DEP (Diesel Exhaust Particles) などの粒子が室外から侵入し、疾病率、発癌率を増加させることや、喘

息を引き起こすきっかけとなることなどが指摘されている。そのため、室外からの粒子侵入挙動や室内から発生および生成する粒子に関しての調査、また室内粒子の成分組成の解明が急務とされる。

そこで、本研究では室内空間により侵入しやすいと考えられる粒径の小さな粒子に焦点を当て、これらの粒子の成分濃度と個数濃度から、室内における粒子の挙動および侵入挙動を明らかにすることを目的とした。従来の個数濃度のみの測定から、粒子侵入のしやすさは粒径依存することが報告されており、本研究では、成分および質量面からの新たな見解を得るため調査を行った。また PAHs を中心とした成分分析から、基礎的な室内粒子の発生源評価を行うことも目的とした。そのため、室内外測定の外に燃焼炉および発電機を用いた発生源評価実験も別途行ったが、詳しい実験方法等はここでは割愛する。

2. 実験方法

2.1 室内外サンプリング

粒子侵入挙動および発生源影響を調査するため、室内外で粒子個数濃度と成分質量濃度の同時測定を行った。観測期間は、Period 1: 2004/12/01~12/15 (埼玉大学にて前任者が実施)、Period 2: 2006/11/07~11/11 (東京工業大学)、Period 3 :2007/06/17~6/25 (埼玉大学) にかけて行い Period 2 および Period 3 は、昼の時間帯は室内に人が存在する条件下で観測を行っている。観測期間中、窓の開け閉めはフィルター交換時以外行っていないが、入り口に当たるドアの開け閉めは、昼の時間帯で行われており、平均して 5~6 回/h であった。しかし、廊下も気密された条件のため、このドアの開け閉めによる影響はほぼないと言える。そのため、粒子の侵入経路は、隙間を通じた自然流入および換気システム、エアコンからの流入の3つが主な経路として考えられる。

個数濃度測定は、SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) および UFPC (Ultrafine Particle Counter) を用い、UFPC は室内外において 2 台を同時に作動させ 10 分間ごとにリアルタイム計測を行った。SMPS は、10 分置きに流路を切り替え、室内外の測定を行った。粒子捕集は、人の存在する時間に合わせ昼: 9:00~20:30、夜: 21:00~08:30 の 2 つに分けて行い、PM_{2.5} サイクロンおよび Impactor Filter を含む超微粒子分級捕集システム (PM_{0.1}) を用いた。

また観測期間中は、室内の温度および湿度の測定を行い、室外は埼玉県衛生研究所 (大学の北西約 100 m に位置) のデータを用い、それぞれ解析を行った。

2.2 分析

捕集した粒子は、熱光学式炭素分析計 (DRI model 2001) を用い、有機炭素 (OC1~4) および元素炭素 (EC) の分析を行った。

PAHs 分析は、平日のサンプルを室内外共に昼夜で分け、ジクロロメタンで超音波抽出した後に、窒素パージとアセトニトリル転溶を行い、HPLC-FL/UV で測定した。PAH 濃度の値は、Period 2 は 3 日間、Period 3 は 5 日間の平日における平均値で示している。本研究では、模擬発生源からの発生源評価を行っており、ここでの PAHs 分析は、超音波抽出を行った後、シリカゲルと無水硫酸ナトリウムを用いたカラムクロマトグラフ法でクリーンアップ処理を行い、粒子中に含まれる脂肪族およびタール成分を除いた後、室内外サンプル同様にそれぞれ分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 人間の存在が与える影響

Table 1. Determination coefficient and I/O ratio in each sampling period

Number and components concentrations	Period 1 Without human		Period 2 With human		Period 3 With human	
	R ²	I/O Ratio	R ²	I/O ratio	R ²	I/O ratio
0.01 ~ 0.3 μm	0.113	0.390	0.015	0.860	-	0.780
0.3 ~ 0.5 μm	0.706	0.450	0.949	0.235	0.615	0.590
0.5 ~ 1.0 μm	0.712	0.419	0.872	0.238	0.600	0.549
1.0 ~ 2.0 μm	0.561	0.303	0.032	0.207	0.125	0.375
2.0 ~ 2.5 μm	0.210	0.109	0.007	0.162	0.085	0.272
OC1 (PM _{2.5})	0.132	1.76	0.062	1.52	0.345	6.62
OC2 (PM _{2.5})	0.431	0.991	0.010	1.21	0.431	1.19
OC3 (PM _{2.5})	0.774	0.720	0.968	0.656	0.626	0.881
OC4 (PM _{2.5})	0.700	0.684	0.944	0.594	0.777	0.951
EC (PM _{2.5})	0.607	0.581	0.999	0.362	0.842	0.686

観測期間における各粒径範囲での個数濃度および炭素成分における決定係数および I/O (Indoor/Outdoor) 比を Table 1 に示す。人間が存在する場合、粒径 0.01~0.3、1.0~2.0、2.0~2.5 μm の範囲で決定係数が低くなる傾向が得られた。この理由として、1.0~2.0、2.0~2.5 μm の範囲では、再飛散により粒子濃度が一時的に増加し、相関が減少したためであると考えられる。

一方、0.01~0.3 μm で決定係数が減少した理由は、室内空間において人間の存在に伴う特異的な発生源があった、ガス-粒子分配を持つガス状物質からの粒子生成および凝縮による粒子成長、室内外での温度差による粒子侵入後の揮発²⁾などが起因していると考えられる。特に炭素成分を成分別に見ると、OC1 および OC2 成分の I/O 比が高く、また相関における切片の値 (縦軸を室内濃度、横軸を室外濃度) も高く、これらの成分はガス層と粒子層に分配していることから、室内で粒子生成および凝縮、揮発などの過程に関与している可能性が高いことを示唆している。

3.2 超微粒子侵入挙動

従来までの粒子侵入に関する研究では、一般に 0.1~1.0 または 0.5~1.0 μm の粒径範囲で最も侵入しやすく、0.1 μm 以下の超微粒子は拡散が強く働くため入りにくい可能性が示唆されている^{3,4)}。一般に、室内に顕著な発生源がない場合、I/O 比は侵入しやすさの目安として用いられ、相関および決定係数は室外からの粒子が、どれだけ損失または除去の過程を一定の割合で受け侵入しているかを示す目安となる。つまり、損失または除去が一定であれば、相関および決定係数は非常に良い

値となる。そのため、I/O 比が低いことは当然だが、決定係数が非常に低い場合も、何らかの過程を、不定期に強く受けているため、侵入し難い環境場であると結びつけることができる。本研究においても $0.3\sim 1.0\ \mu\text{m}$ において高い相関関係が得られ、従来の結果を示唆する傾向が確認された。一方、 $0.01\sim 0.3\ \mu\text{m}$ における個数濃度の決定係数は低いが $\text{PM}_{0.1}\text{EC}$ 成分の質量に値する決定係数は $R^2 = 0.968$ (period 2)、 $R^2 = 0.581$ (period 3) と高く (Fig. 1)、それぞれ侵入しやすい粒径 $0.3\sim 1.0\ \mu\text{m}$ の個数濃度のそれとほぼ等しかった。また I/O 比も高い結果となり、侵入は起き易い相反する結果が得られた。

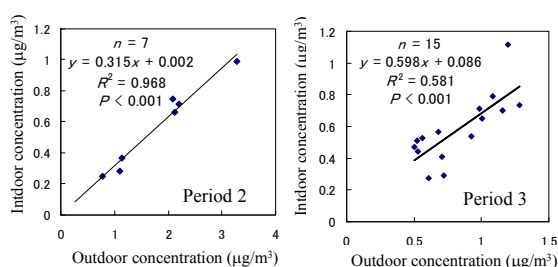


Fig. 1. Correlation of indoor and outdoor concentration for EC component (left : Period 2, right : Period 3).

この理由として、個数濃度のみで相関をみてしまうと、特に $0.01\sim 0.3\ \mu\text{m}$ では、室内空間で起こっている粒子生成や粒子成長のプロセスをすべて含んでしまい、その影響が大きいため相関が悪くなると予想される。しかし、EC のような室外にのみ主要な発生源を持ち、ガス-粒子分配を持たない物質の成分質量で相関をみた場合、他の発生源が室内に存在する場合でも、これらのプロセスを除外して考えることができる。これより、この EC における決定係数が $0.3\sim 1.0\ \mu\text{m}$ の個数濃度の決定係数および I/O 比に近いまたは上回ることから、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の粒子も $0.3\sim 1.0\ \mu\text{m}$ と同様に室内空間に入りやすい可能性が、本研究から示唆された。

3.3 侵入に影響する因子

本研究では、温度と湿度に関して測定を行っていることから、この 2 つの因子について I/O 比と相関を取ることで、関連性を調査した。Fig. 2 に両サンプリング期間における I/O 比と温度、湿度で相関を取った図を示す。ここでの I/O 比は、 $0.30\sim 0.50\ \mu\text{m}$ における個数濃度の I/O 比を用いている。温度と I/O 比の相関は、period 2 では正の相関、period 3 では負の相関と、一貫性がなく室内外の温度差による侵入への影響は小さいことが、本研究で

は示唆された。一方で、湿度と I/O 比の関係は両期間ともに負の相関関係が得られ、相関係数から見た場合もやや弱い依存関係が確認された。室内の相対湿度がほぼ一定であったことから、室外の相対湿度が高いときに室内への侵入がより起き難く、室外の相対湿度が低い時には、侵入が起き易い現象が起きていると考えられる。これは、相対湿度が高い場合、粒子表面が湿り隙間や開口部およびダクト内への表面沈着や吸着が起き易く、捕捉されるために I/O 比が減少している可能性があり、湿度と粒子侵入の関係を、詳細に見て行く必要性が示唆された。

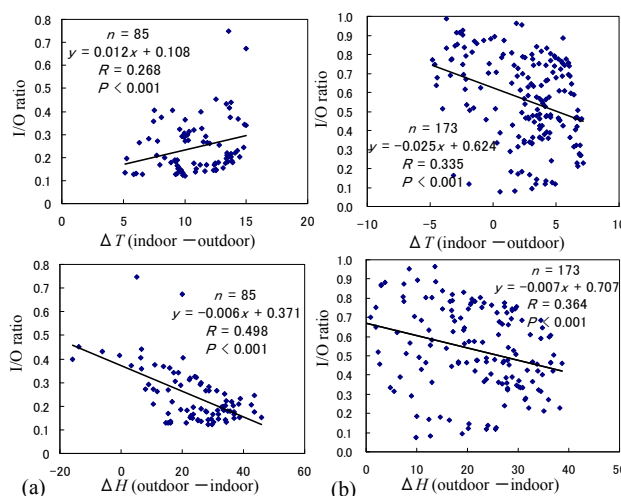


Fig. 2. Relationships between I/O ratio and the difference of humidity and temperature in indoor and outdoor environment. (a) Period 2 (b) Period 3.

3.4 PAHs からみた室内挙動と発生源影響

観測期間において、室内外で PAHs の組成に大きな変化は見られなく、人が存在している昼としていない夜間でも差が見られなかった (Fig. 3)。また、各 PAHs の I/O 比は、成分を通して大きな差は見られなく、それぞれ EC のそれと非常に近い値となっていた。そのため、室内に顕著な PAHs の発生源はなく、そのほとんどが室外からの侵入によるものであることが示唆される。またここで、4 環の PAHs (Chrysene, Benzo(a)Anthracene) に着目すると、 $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_{0.1}$ および昼夜のすべての場合において、室内での成分割合が室外に比べ減少する結果が得られ、有意な差が確認された ($P < 0.05$)。

4 環の PAHs はガス層にも分配していることから、室内に侵入した後に、揮発しガス粒子分配の影響を強く受けている可能性が示唆される。これらの揮発が室内侵入後の粒径を変え、相関関係に影響しているものと推察される。

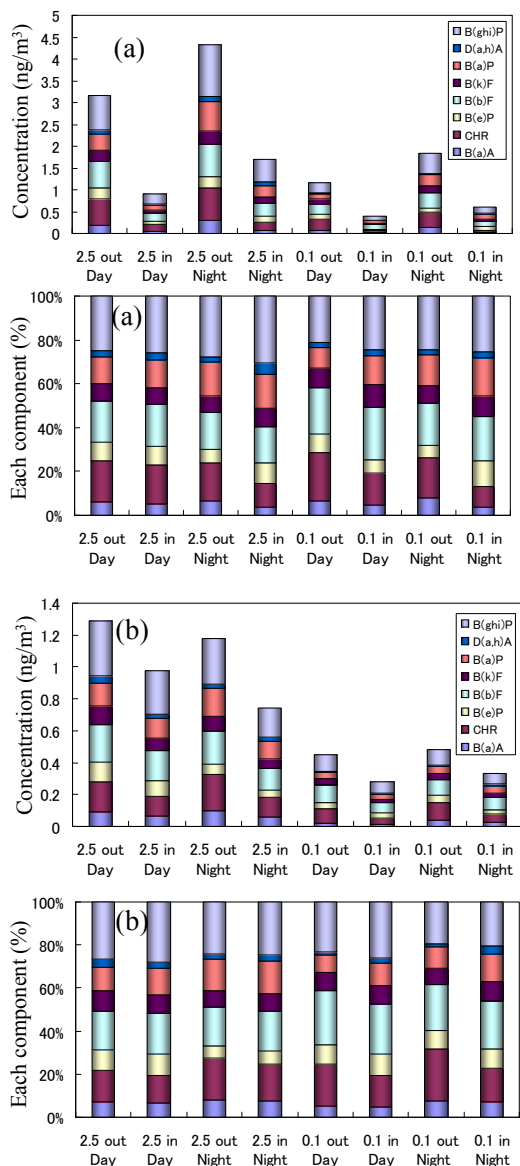


Fig. 3. PAHs concentrations and each component ratio. (a)Period 2, (b)Period 3, 2.5 : PM_{2.5}, 0.1 : PM_{0.1}.

3.5 発生源評価

本研究における室内での測定値および発生源調査のための模擬実験からの PAHs の比を Table 2 に示す。PAHs の発生源は室内に存在しないことが示唆されたため、寄与すると考えられる室外発生源に着目し、その基礎影響評価を行った。B(ghi)P/B(e)P は自動車交通の影響を総合的に見ることができ⁵⁾、値が高いほど寄与が大きくなる。本測定値において、この値が高いことから自動車交通の影響が両地点ともに、非常に大きいことが示唆された。また B(e)P/B(a)P の値を見ると測定値では値が低く、ディーゼル車よりもガソリン車からの排出傾向に近いことから、ガソリン車からの寄与が大きいと予測される。しかし、B(ghi)P/B(a)P の値においては、測定値はディーゼル車とガソリン車の間に当たる値を示しており、ディーゼル規制後も依然として、ある程度の寄与を占めている可能性がある。これらに関しては値の信頼性も含め今後詳細な調査を行っていく必要性がある。また、B(ghi)P/B(a)P の値がバイオマスおよび木材とも近く、野焼きの影響も推測され、両期間とも K⁺の濃度が高く、冬季の Period 2 では非常に高いことから、植物燃焼が寄与している可能性も示唆された。

Table 2. Diagnostics ratios for each emission source

Source	Reference	Category	Particle size	B(ghi)P /B(e)P	B(ghi)P /B(a)P	B(e)P/B(a)P
Biomass	This study (n=3)	Rice straw	PM _{2.5}	0.87	2.24	2.58
Deisel	Rogge et al ⁶⁾	Diesel-truck	PM _{2.0}	0.62	1.23	2.0
Gasoline	Rogge et al ⁶⁾	Catalyst	PM _{2.0}	2.35	2.47	1.05
Deisel + gasoline	Lim et al	Road side	TSP	2.07	1.86	0.90
Tobacco	This study (n=3)	Side Stream	PM _{2.5}	0.22	1.11	4.94
wood	This study (n=3)	Japanese cypress	PM _{2.5}	0.60	2.03	3.35
Period 2	Measurement value	Indoor air	PM _{2.5}	3.20	2.00	0.63
Period 3	Measurement value	Indoor air	PM _{2.5}	3.37	1.94	0.61

ディーゼル車とガソリン車の間に当たる値を示しており、ディーゼル規制後も依然として、ある程度の寄与を占めている可能性がある。これらに関しては値の信頼性も含め今後詳細な調査を行っていく必要性がある。また、B(ghi)P/B(a)P の値がバイオマスおよび木材とも近く、野焼きの影響も推測され、両期間とも K⁺の濃度が高く、冬季の Period 2 では非常に高いことから、植物燃焼が寄与している可能性も示唆された。

4. まとめ

本研究から、室内への粒子侵入に関して、粒径別の個数濃度のみならず成分組成および質量からの見解が必要であることが示された。さらに、室内空間では、再飛散や粒子生成、揮発等の影響が示唆され、また湿度などの因子も侵入に影響を与える可能性がある。PAHs のような健康を害する物質の発生源が室外由来であったため、今後これらの挙動を詳細に調査し、粒子侵入の知見を得る必要性が示唆された。

【参考文献】

- 1) P. L. Jenkins, T. J. Phillips, E. J. Mulberg, S. P. Hui, Activity patterns of Californians: Use of and proximity to Indoor pollutant sources, *Atmospheric Environment*, **26A**, 2141-2148, 1992.
- 2) D. L. Liu, W. W. Nazaroff, modeling pollutant penetration across building envelopes, *Atmospheric Environment*, **35**, 4451-4462, 2001
- 3) T. Hussein, K. Hameri, M. S. A. Heikkinen, M. Kulmala, Indoor and outdoor particles size characterization at a family house in Espoo-Finland, *Atmospheric Environment*, **39**, 3697-3709, 2005.
- 4) Y. Zhu, W. C. Hinds, M. Krudysz, T. Kuhn, J. Froines, C. Sioutas, Penetration of freeway particles into indoor environments, *Aerosol Science*, **36**, 303-322, 2005
- 5) L.H.Lim, R.M.Harrison, S. Harrad, The contribution of traffic to atmospheric concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environ. Sci. Tech.*, **33**, 3538-3542, 1999.
- 6) W. F. Rogge, L. M. Hildemann, M. A. Mazurek, G. R. Cass, Sources of fine organic aerosols. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks, *Environ. Sci. Tech.*, **27**, 636-651, 1993.

【講演】

- 関口, 石川, 鈴木, 坂本, 粒子状物質の粒径別内気外気相関からみた人間活動の影響, 第 24 回エアロゾル科学・技術討論会, 埼玉, pp15-16, 2007.
- K. Sekiguchi, N. Ishikawa, H. Suzuki, T. Suzuki, S. Suzuki, K. Sakamoto, Indoor/outdoor relationships and carbonaceous components of ultrafine particles, The 5th Asian Aerosol Conference, Taiwan, pp301-302, 2007.