

分級濃縮分析を用いた大気中微小粒子における EICs 成分の抽出とそのクロスメディア（気圏、水圏、地圏）環境への関わり

Extraction of EICs components from fine particles in the atmosphere using the classification and concentration analysis, and their effects on the environment

プロジェクト代表者: 関口 和彦 (大学院理工学研究科・助手)

Kazuhiko Sekiguchi (Graduate School of Sci. and Eng., Research Associate)

1. はじめに

超微小粒子 (一般に 100 nm 以下の粒子) は、微小・粗大粒子とは異なり直接肺胞上皮に吸収され、リンパ液・血液に浸透することで循環器系の障害を引き起こすと報告されており¹⁾、近年重要視されるようになってきた。このような健康影響の観点から、超微小粒子の組成に関する研究は急務とされている。しかし、この超微小粒子に関する組成面の研究は、分級や濃縮捕集が微小・粗大粒子に比べ困難であることから、ほとんど行われていないのが現状である。

超微小粒子の捕集には従来から慣性法による捕集が行われており、その例として MOUDI (Micro Orifice Uniform Deposit Impactor) や LPI (Low Pressure Impactor) といった装置が挙げられる。これらは超微小領域の捕集を可能にするため減圧過程をとり、粒子の平均自由行程を上げることで捕集を可能にしている。しかし、減圧によって物質の蒸気圧は上昇し、沸点の低いものはより揮発しやすくなってしまうため、この組成面への影響が問われている。

そこで本研究では、新規に開発した減圧過程を取ることなく慣性さえぎり効果で超微小粒子の分級および捕集を可能とした、0.1 μm インパクトフィルタに 2.5 μm および 1.0 μm カットオフインパクトを備えた超微小粒子分級捕集システム (以降 IF) と、従来の一般的な減圧アンダーセンサンプラー (LPI) での装置間比較を行い、その有用性について、炭素成分およびイオン成分の濃度変化から検討した。また来年度の大気観測を視野に入れ、IF を用いた燃焼実験系の構築を行い、たばこの基礎燃焼実験から実験系の性能評価ならびに排出指標成分についての探索を行った。

2. 超微小粒子分級捕集システムの評価

2.1 実験方法

装置間の比較には、同一試料を捕集し、その組成および捕集量について検討する必要がある。本研究では、同一地点での同期間の大気サンプリング試料によりこれを行った。大気の捕集は、埼玉大学総合研究棟の 10 F で 8 日間行い、LPI では、80 mm ϕ の石英フィルターに 8 日間連続捕集し、IF では 47 mm ϕ 石英フィルターで同様に捕集するが、捕集量の上限を考慮し 2 日間おきにフィルターを交換した。なお、IF フィルター交換時には、LPI 捕集用ポンプを停止した。観測地点は、周辺の幹線道路から十分離れており、一次発生源の直接影響はほぼなく、同一試料の捕集という点では適切であったと思われる。本研究では、減圧による揮発性成分の揮発影響調査を目的としているため、気温による揮発影響が少ないと考えられる、気温が低くなり始めた初秋季 (10/6 ~ 10/14) と気温の低い初冬季 (11/30 ~ 12/8) の 2 期間で行った。

Fig. 1 に今回比較対照とした LPI と IF の捕集粒子の粒径範囲および粒子の透過率を示した。対象粒径は IF < 330 nm (100% カット径)、LPI < 434 nm (13 段構造の内下から 4 段を対象) であり、図中斜線の範囲分 LPI が IF よりも粒子量が多い状況で比較を行った。粒子組成は熱光学式炭素分析計 (DRI Model 2000) により炭素成分 (OC1 ~ 4, EC1 ~ 3) を、またイオンクロマトグラフ (Dionex DX-100) によりイオン成分 (NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+) を分析した。

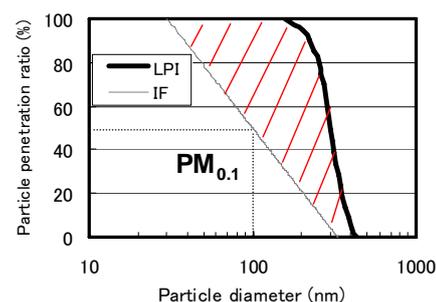


Fig.1. Particle penetration ratio curve of LPI and IF (LPI was calculated from theoretical value).

2.2 結果と考察

2.2.1 炭素分析による捕集量および成分組成評価

初秋季および初冬季において LPI と IF で捕集した粒子の炭素分析結果を Fig. 2、成分組成 (OC1~4, EC1~3) について LPI と IF との間で相関をとった結果を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 から、LPI と IF において捕集量の違いが確認でき、IF の方が、両期間において捕集量が多い結果となった。成分組成についてみると、Fig. 3 より相関係数 r は両期間において 0.95 以上と高く、捕集している成分に差はほぼ生じないということが確認できる。理論上、捕集量が多いはずである LPI の方で捕集量が低い原因としては、LPI が多段構造のため、上段のフィルター上への吸着によって粒子が損失している可能性や、各段でのインパクター部位および LPI 壁面での粒子沈着による損失などが考えられる。

以上から IF は減圧式のアンダーセンサンプラーよりも捕集量が多く、捕集成分においても LPI とほぼ同様の成分組成捕集が可能であることから、絶対量の多い IF の方が組成分析などを考慮した場合、超微小粒子捕集には有利であることが示された。また IF は、40 L/min の高流量で吸引捕集を行っていることから短時間での捕集が可能であるだけでなく、LPI のように粒子がプロット状に捕集されることなく均一捕集が可能であることから、今後の超微小粒子捕集において高い有用性を示すことが明らかとなった。

2.2.2 イオン成分による評価および揮発影響

イオン成分について硝酸イオン NO_3^- 、硫酸イオン SO_4^{2-} 、アンモニウムイオン NH_4^+ の分析結果を Fig. 4 に示す。イオン成分においても炭素成分同様 IF の方が LPI よりも両期間、3 成分において高い濃度が観測された。このことから、先に述べた LPI での物理的な粒子損失の影響が確認できる。次に LPI の減圧に伴う揮発影響を、イオン成分から調査した。これは炭素成分 (特に低沸点成分 OC1) からの調査では、初秋季は濃度が低く、また OC1 成分の中でも、どのような成分が揮発に関わっているのかを同定することは難しい。そのため、本研究ではイオン成分を揮発対象として調査を行った。

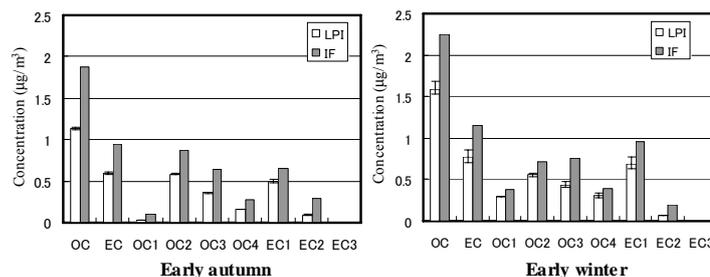


Fig. 2. Concentration of components in particles collected by LPI and IF. (OC1 < 120 °C, OC2 < 250 °C, OC3 < 450 °C, OC4 < 550 °C, EC1 < 550 °C, EC2 < 700 °C, EC3 < 800 °C, OC under He, EC under He/O₂ condition)

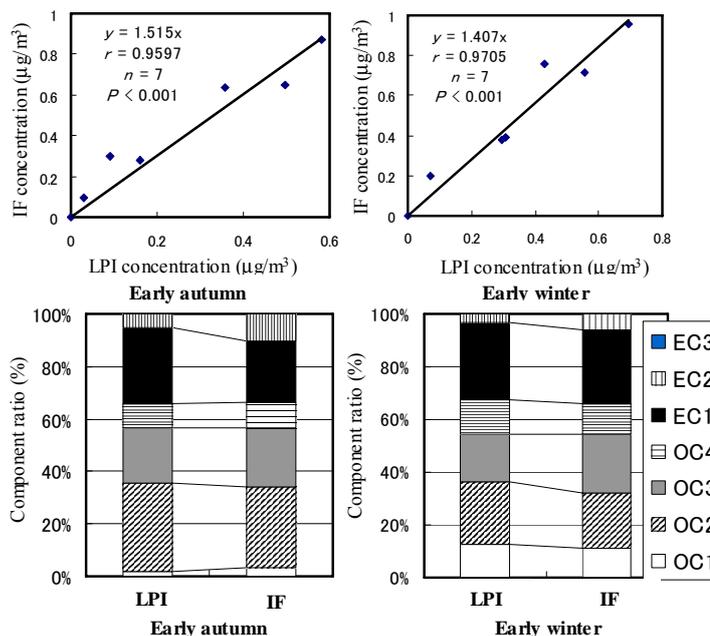


Fig.3. Correlation and ratio of components in particles collected by LPI and IF.

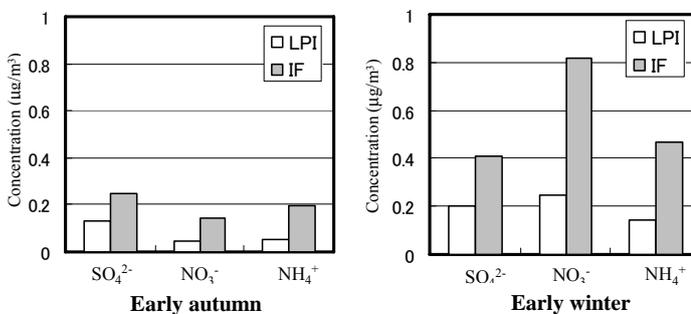


Fig.4. Concentrations of SO_4^{2-} and NO_3^- ion in particles collected by LPI and IF.

粒子として捕集された硝酸アンモニウム (NH_4NO_3) はアンモニア (NH_3) と硝酸 (HNO_3) に分離し、揮発してしまうことが報告されており²⁾、減圧サンプラーではその影響が顕著となることが考えられる。さらに、特に小さい粒径の粒子の捕集対象段であるほど減圧状態は高くなるため影響も大きくなることが推測される。そこで、この影響を調査するため、硫酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩を含む粒子は、同様の沈着挙動を示すと仮定し、揮発しない硫酸塩の濃度で、硝酸塩およびアンモニウム塩の濃度を割った比を Fig. 5 に示す。Fig. 5 から LPI は IF に比べて両期間で値が小さいことが確認でき、LPI / IF 比は約 0.6 であり、初秋季のみ $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ 比で約 0.48 となった。

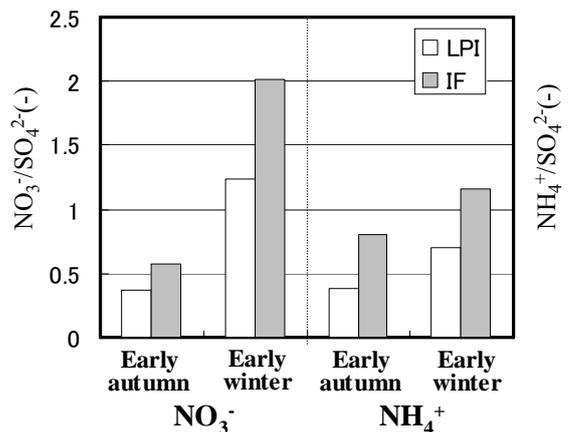


Fig.5. The ratio of ions, NO_3^- to SO_4^{2-} and NH_4^+ to SO_4^{2-} in date of Fig. 4.

これは、LPI では減圧の影響によって硝酸塩およびアンモニウム塩が顕著に揮発してしまい、これらの濃度が減少したことを示す結果と言える。また、アンモニウム塩に関しては、硝酸アンモニウムだけでなく他成分の揮発影響なども考えられるため、これらが相対的に気温の高い初秋季では、揮発した可能性が考えられる。以上から、減圧による成分揮発の影響が確認され、これらの事からも減圧過程をとらない IF の有用性が示唆された。

3. 評価用排気モデル粒子における UFP および $\text{PM}_{2.5}$ の成分分析

3.1 実験方法

Fig. 6 に示す燃焼実験系を構築し、系の評価用モデル燃焼物質としてたばこ煙を用いることで、燃焼成分測定を行った。燃焼は、石英ボードの上に乗せたたばこを、透明な石英管内の中心に置き合成空気を流量 2 L/min で通気し、自然燃焼をさせて行った。ISO の規格ではたばこの吸引は 2 秒あたりで 35 ml (1.05 L/min) とされているが、本実験では自然燃焼のため 1.05 L/min では空気の供給量が足りずに燃焼が継続しない問題があるため、十分量 (2.0 L/min) で行った。

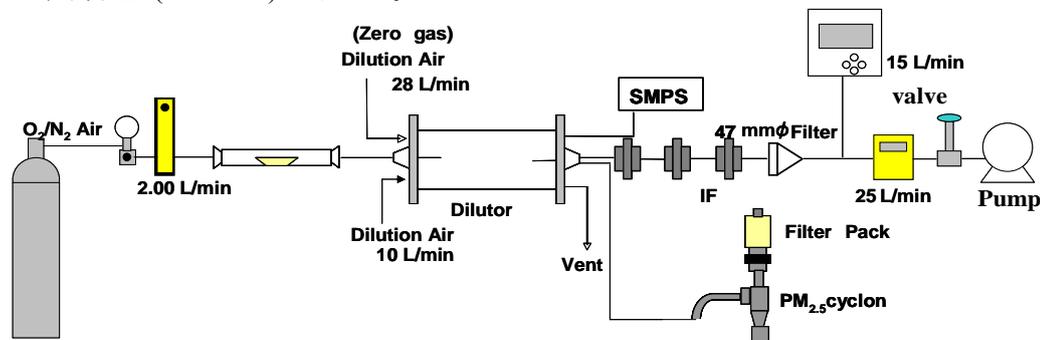


Fig.6. Schematic diagram of experimental line.

粒子成分捕集時間は燃焼開始の 30 秒前から行い、希釈器内の滞留時間を考慮し、石英管内のたばこから煙が出なくなってから 30 秒後を捕集終了とした(燃焼時間は約 12 分)。粒子捕集には 47 mmφ の石英繊維フィルターを用いた。今回は基礎的な実験であり、また日本での室内汚染物質の排出として、たばこは国内で最も売れているマイルドセブンライトを用いた。たばこから発生する粒子状物質は、そのほとんどが有機炭素(OC)であることが言われている。そのため、今回の分析対象としては炭素成分と(熱光学式炭素分析計)、またそのなかでもカルボン酸やジカルボン酸、フェノール類、アルデヒド類などの水溶性有機炭素 WSOC (TOC-V)について分析を行った。またイオン成分 (イオンクロマトグラフ)についても分析を行い、この中で陰イオン成分 (F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) については排出が確認できなかったが、陽イオン成分 (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Mg^{2+})のうちアンモニウムイオン (NH_4^+) については有意な排出が確認されたためアンモニウムイオンについて分析を行った。

3.2 結果と考察

Fig. 7 に炭素分析および WSOC 分析の結果を示す(PM_{2.5}: n = 5, PM_{0.1}: n = 4)。たばこからの発生粒子は、EC をほとんど含まず、その大部分が有機炭素成分であり、また OC 成分でも特に OC1 成分 (VOC) が非常に多いことが確認できる。さらに、

WSOC の割合も多いことが分かる。これらの事から、たばこから排出される粒子は、水溶性のアルデヒド類・カルボン酸類、また環数の少ない芳香族で、特に極性基を持たない高蒸気圧性(低沸点成分)物質が多く排出されていることが考えられる。また PAH などが含まれていると考えられる OC3,4 についても高い emission factor が観測されたことより、たばこ粒子が多くの PAH を含有している事が伺えた。

また、PM_{2.5}とPM_{0.1}では、Emission factor の値は異なっているが、その成分組成については大きく変化してはいなかった。今後たばこ粒子の炭素成分に関しては、GC-MS を用いた定性・定量によって成分追求を行うことで、細かい組成成分を定性・定量を行う必要がある。次に、Fig. 8 にアンモニウムイオン成分についての emission factor を示した。PM_{2.5} で 1 本当たり約 30 μg の排出が確認された。原料分析の結果では N 分が少量確認されたことから、これら N 分がアンモニウムイオンとして、たばこ粒子中では存在していることが示された。大気中ではアンモニウムイオンはそのほとんどが硝酸アンモニウムと硫酸アンモニウムとして存在しているが、分析の結果、アンモニウムイオンとイオンバランスのとれる陰イオン成分(F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻) が定性されなかった。今回測定していない陰イオン成分と結合している可能性もあるが、このことから、たばこから N 分は NH₃ として主に排出され、同様に試料から排出された液滴粒子 (H₂O および有機成分など) に溶け込むことで存在している可能性が考えられた。

以上のように、本燃焼実験系を用いることにより、燃焼成分から EICs 成分を抽出することが可能となり、今後、大気中 EICs 成分の発生源となりうるバイオマス燃料等の燃焼実験を行うことで、大気中 EICs 成分と関連付けた研究の推進が可能になったと言える。

4. まとめと今後の展望

0.1 μm カットオフ繊維フィルターを用いた新規開発手法 IF は、減圧過程をとることなく粒子捕集が可能であり、従来までに用いられていた減圧アンダーセンサンプラーと比較すると捕集量が多く、組成成分においても同様の成分捕集が可能であることが示唆された。また減圧を用いた従来法 (LPI) では、超微小領域の粒子捕集段は、特に高い減圧状態となっており、影響は大きいものと考えられ、大気中濃度の過小評価につながることから、大気圧下で使用できる IF の高い有用性が示された。また燃焼実験系の構築と PM_{2.5} および IF を用いた PM_{0.1} の粒子捕集系の評価がなされ、その有効性が示された。今後は、大気中 EIC 成分に寄与する自動車排ガス燃料、バイオマスの燃焼実験を進めるとともに、大気観測を中心とした UFP 分級濃縮手法の大気応用と UFP 個数濃度連続モニタリング結果との比較や大気中 UFP および PM_{2.5} 成分の比較と EICs 成分の抽出について研究を進めていく予定である。

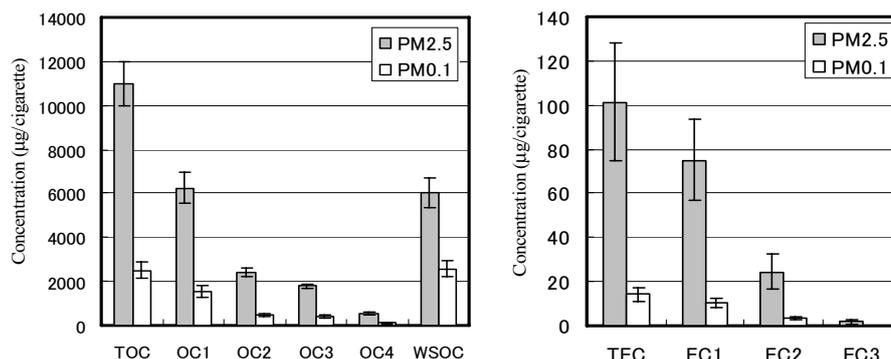


Fig.7. Emission factor of OC, EC and WSOC emitted from cigarette.

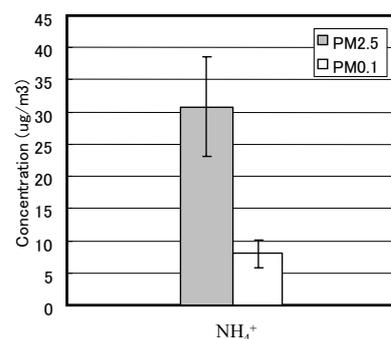


Fig.8. Emission factor of NH₄⁺ emitted from cigarette.