

# 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・助教)  
Kazuhiko Sekiguchi (Graduate School of Sci. and Eng., Assistant Professor)

## 1. はじめに

大気中に存在する粒径  $0.1 \mu\text{m}$  以下の粒子状物質は、一般に超微小粒子(UFP)と称され、近年、その環境動態や健康影響が注目を集めている。ラットへの UFP 吸入曝露試験を行った研究<sup>1)</sup>では、呼吸により体内に取り込まれた UFP が、肺胞上皮を通過してリンパ管や血管内に入り込み、循環器障害等を引き起こす可能性が報告され、UFP による深刻な健康影響が懸念されている。したがって、大気中 UFP の発生過程を含めた環境動態の解明は急務とされるが、UFP は、これまで主に研究対象とされてきた粒径  $2.5 \mu\text{m}$  以下の粒子( $\text{PM}_{2.5}$ )と空気力学的性質が異なり、分級捕集が困難であることから、環境動態等を解明する上で重要となる化学組成について未解明な部分が多いというのが現状である。

UFP の分級捕集には、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 UFP 領域の捕集を可能にするために減圧過程をとり、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。

申請者らは、減圧過程を取ることなく慣性さえぎり効果で UFP の分級捕集を可能とした、 $0.1 \mu\text{m}$  インパクターフィルターに  $2.5 \mu\text{m}$  および  $1.0 \mu\text{m}$  カットオフインパクターを備えた UFP 分級捕集システム(以降 IF と記す)をこれまで開発してきた。この IF と従来の一般的な LPI での装置間比較、ならびに、IF の性能評価試験については、平成 17 年度「総合研究機構研究プロジェクト研究成果報告書」を参照していただきたい。

本年度(平成 18 年度)は、大気中 UFP の主要な発生源とされる自動車排出に焦点を当て、この新規に開発された IF を用いて、道路近傍大気中の UFP を  $\text{PM}_{0.1}$  (50 % cut-off 粒径  $0.1 \mu\text{m}$ ) として分級捕集し、その化学組成分析を行った。さらに、その結果を同時に捕集する  $\text{PM}_{2.5}$  中成分濃度や粒子数濃度等と関連付けて解析することにより、環境影響化学物質(EICs)を考慮した大気中  $\text{PM}_{0.1}$  の発生過程や環境動態について調査することを目的とした。なお、本研究では、 $\text{PM}_{0.1}$  の捕集および組成分析を夏期と冬期の季節別に行っており、特徴的な傾向が見られた季節間の比較を中心に報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1. UFP 分級捕集システムを用いた $\text{PM}_{0.1}$ 分級捕集方法

インパクターフィルター(Photo. 1)は、ステンレス製の繊維層フィルターであり、空間率の大きな繊維層内に高速気流( $40 \text{ L/min}$ )を通すことで、ブラウン拡散により粒径  $0.1 \mu\text{m}$  以下の粒子が繊維に沈着するのを抑え、後段に通過させる一方で、繊維まわりで作用する慣性さえぎりによって



Photo. 1. Impactor filter.

粒径 0.1  $\mu\text{m}$  以上の粒子を選択的に繊維層中に捕捉するものである<sup>2)</sup>。本研究では、これを用いて Fig. 1 のような  $\text{PM}_{0.1}$  分級捕集システム(以降 IF と記す)を作製し、 $\text{PM}_{0.1}$  の分級捕集を行った。

## 2.2. サンプルングおよび粒子中成分の分析

夏期(2005/8/8 ~ 8/21)および冬期(2006/1/6 ~ 1/13)の各期間、国道463号沿道(埼玉大学正門前交差点から南側車線の上流約50 m, 車道端の南5 m, 採取口高さ1.5 m)において、 $\text{PM}_{0.1}$  および  $\text{PM}_{2.5}$  の捕集(6:00 ~ 17:30, 18:00 ~ 5:30 の11.5時間毎)を行った。 $\text{PM}_{0.1}$  の捕集には Fig. 1 の系を用い、 $\text{PM}_{2.5}$  の捕集にはサイクロン(50% cut-off 粒径 2.5  $\mu\text{m}$ ; 16.7 L/min) による分級捕集系を用いた。なお、粒子捕集用フィルターには、ともに石英繊維フィルターを用いた。また、光散乱方式の凝縮核粒子測定器(UFPC)による粒径別(粒径 0.01 ~ 0.3  $\mu\text{m}$ , 0.3 ~ 2.5  $\mu\text{m}$ ) 粒子数濃度の測定も観測期間中同時に行った。

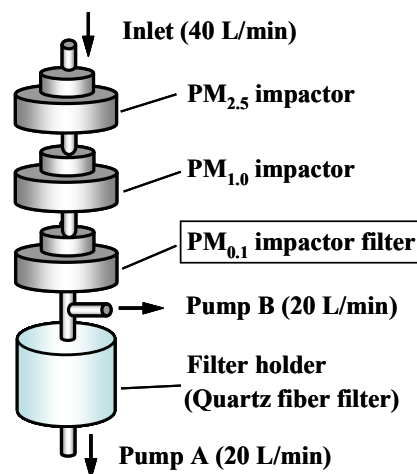


Fig. 1. Schematic of  $\text{PM}_{0.1}$  sampling system with impactor filter.

捕集後の各サンプルについては、熱光学式炭素分析装置(TOCA)による元素状炭素(EC)および有機炭素(OC)の分析、イオンクロマトグラフによるイオン成分の分析を行った。なお、TOCA の分析条件には IMPROVE 法 (120  $^{\circ}\text{C}$  (OC1), 250  $^{\circ}\text{C}$  (OC2), 450  $^{\circ}\text{C}$  (OC3), 550  $^{\circ}\text{C}$  (OC4) / He 雰囲気、550  $^{\circ}\text{C}$  (EC1), 700  $^{\circ}\text{C}$  (EC2), 800  $^{\circ}\text{C}$  (EC3) / 2%  $\text{O}_2$ /98% He 雰囲気) を用い、揮発温度別の炭素成分濃度を測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1. 粒子中成分濃度

$\text{PM}_{0.1}$  および  $\text{PM}_{2.5-0.1}$  中炭素成分(EC, OC ( $\mu\text{g-C}/\text{m}^3$ ))および主要イオン成分( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ))について、各成分濃度とそれらの合計に対する各成分の割合を観測期間中の平均として Fig. 2 に示す。なお、 $\text{PM}_{2.5-0.1}$  は、各成分について  $\text{PM}_{2.5}$  中濃度から  $\text{PM}_{0.1}$  中濃度を差し引いたものであり、粒径 0.1 ~ 2.5  $\mu\text{m}$  の範囲の粒子を表す。

#### 3.1.1. 炭素成分

全炭素成分(EC + OC)は、 $\text{PM}_{0.1}$  中において夏期、冬期ともにイオン成分との合計濃度に対して 75 ~ 80% を占め、道路近傍大気中  $\text{PM}_{0.1}$  の主要成分であることが確認された。また、 $\text{PM}_{0.1}$  中炭素成分を EC, OC 別に見ると、自動車からの一次排出の指標となる EC が夏期と冬期で同程度の濃度であったのに対し、OC については、冬期において夏期の3倍余り高濃度であった。一方、 $\text{PM}_{2.5-0.1}$  中炭素成分濃度については、 $\text{PM}_{0.1}$  中 OC 濃度ほどの季節差は見られなかった。

ここで、EC と OC との間には、夏期( $\text{PM}_{0.1}$ :  $r = 0.73$ ,  $n = 27$ ,  $p < 0.001$ ;  $\text{PM}_{2.5-0.1}$ :  $r = 0.67$ ,  $n = 16$ ,  $p < 0.001$ )、冬期( $\text{PM}_{0.1}$ :  $r = 0.86$ ,  $n = 16$ ,  $p < 0.001$ ;  $\text{PM}_{2.5-0.1}$ :  $r = 0.89$ ,  $n = 16$ ,  $p < 0.001$ )ともに良い濃度相関が確認さ

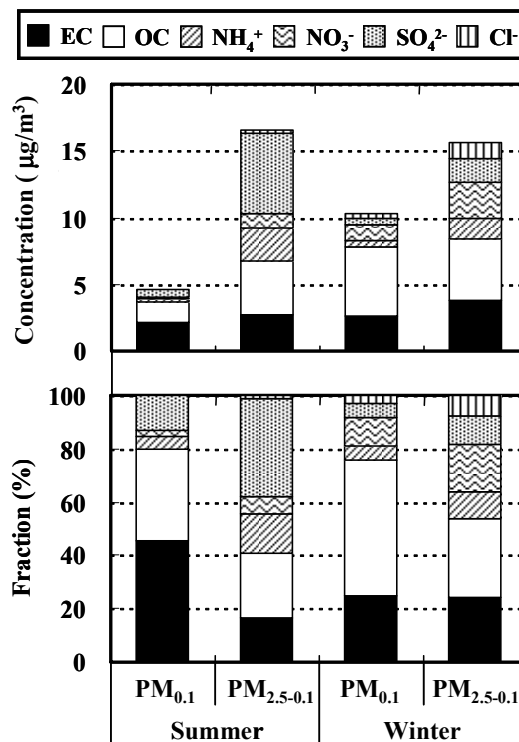


Fig. 2. Carbon and ion components in  $\text{PM}_{0.1}$  and  $\text{PM}_{2.5-0.1}$  (top: concentration, bottom: fraction).

れている。よって、OC は、両季節ともに自動車排出由来であったと言え、冬期に OC 濃度が増加したのは、大気と自動車排ガスとの温度差が大きく、ガス状物質排出直後の凝縮（核形成）が夏期よりも起こり易かったためであると考えられる。これは、Fig. 3 に TOCA により測定された揮発温度別 OC の割合を示したように、OC 中で最も揮発温度の低い OC1 の割合が、夏期よりも冬期に大きいことから確認できる。また、冬期における OC 濃度の増加が、PM<sub>0.1</sub> 中のみで見られ、OC1 の割合の季節差も PM<sub>0.1</sub> 中より顕著であったことから、核形成の影響がより小さい粒径範囲に現れることが確認された。

### 3.1.2 イオン成分

炭素成分が PM<sub>0.1</sub> 中に高い割合で存在していたのに対し、イオン成分は、PM<sub>0.1</sub> よりも PM<sub>2.5-0.1</sub> 中に多く分布していた。

ここで、硫酸塩(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)は、ディーゼル排出粒子中に含まれることが知られており、本研究でも特に冬期において SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> と EC との間に良い濃度相関(PM<sub>0.1</sub>:  $r = 0.77, n = 16, p < 0.001$ ; PM<sub>2.5-0.1</sub>:  $r = 0.92, n = 16, p < 0.001$ )が確認されている。一方、夏期では、それらの濃度相関が冬期よりも若干弱く(PM<sub>0.1</sub>:  $r = 0.53, n = 27, p < 0.01$ ; PM<sub>2.5-0.1</sub>:  $r = 0.55, n = 27, p < 0.01$ )、粒子中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> とオキシダント（埼玉県衛生研究所（サンプリング地点の東北東約 600 m）の測定値）との間に冬期には見られない正の濃度相関(PM<sub>0.1</sub>:  $r = 0.52, n = 27, p < 0.01$ ; PM<sub>2.5-0.1</sub>:  $r = 0.59, n = 27, p < 0.01$ )が見られた。よって、光化学反応が活発な夏期においては、自動車排出由来と光化学二次生成由来の硫酸塩が道路端大気中に混在していたと考えられる。

また、PM<sub>2.5-0.1</sub> 中では、イオン成分濃度が高く、炭素成分に対する割合も大きいことから、特に大気の混合が活発な夏期において、バックグラウンド大気中で生成・成長した粒子が道路近傍大気にも流入・混合し、主に PM<sub>2.5-0.1</sub> の粒径範囲に影響を与えていたことが推察される。

### 3.2. 粒子中成分濃度と粒子数濃度との関係

観測期間中に測定した粒径別粒子数濃度の平均値を Table 1 に示す。Table 1 より、粒径 0.3 μm 以下の粒子は、粒径 2.5 μm 以下の粒子(PM<sub>2.5</sub>)の 99% 以上を占めることが確認できる。

また、冬期の粒径 0.3 μm 以下の粒子数濃度は、夏期の約 2.5 倍であり、前述した PM<sub>0.1</sub> 中 OC 濃度と同様の季節変化の傾向を示していることがわかる。しかし、観測期間中における PM<sub>0.1</sub> 中 EC、OC および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 濃度と粒径 0.01 ~ 0.3 μm の粒子数濃度との相関関係を Fig. 4 に示すが、PM<sub>0.1</sub> 中各成分濃度と粒子数濃度との相関関係に季節変化は確認されなかった。よって、冬期における PM<sub>0.1</sub> 中 OC 濃度の増加は、均一核形成による粒子生成よりも、数濃度を支配する核粒子上への不均一核形成による粒子成長が支配的であったと考えられる。なお、道路近傍における個数粒径分布は、粒径 0.02 ~ 0.03 μm にピークを有することが報告されており<sup>3)</sup>、本研究における別の調査においても同様の結果を確認している。

ここで、冬期に粒子数濃度が増加した原因としては、UFPC による数濃度測定の下限粒径(0.01 μm) よりも小さな核粒子が存在し、冬期の不均一核形成により粒径 0.01 μm 以上に成長したものが数濃度

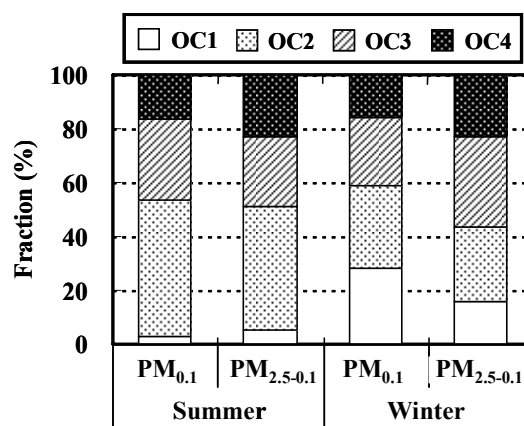


Fig. 3. Volatility of OC component in PM<sub>0.1</sub> and PM<sub>2.5-0.1</sub> (volatilization temperature; < 120 °C (OC1), < 250 °C (OC2), < 450 °C (OC3), < 550 °C (OC4)).

Table 1. Average particle number concentrations

Diameter range	Number concentration (/cm <sup>3</sup> )	
	Summer	Winter
0.01 – 0.3 μm	4.22 × 10 <sup>4</sup>	1.06 × 10 <sup>5</sup>
0.3 – 2.5 μm	3.67 × 10 <sup>2</sup>	2.49 × 10 <sup>2</sup>

として測定されたことが推察される。本研究の結果から核粒子の成分を明らかにすることはできないが、粒子数濃度と強い相関を示した EC、もしくは、粒子数濃度と比較的良好な正の相関を示し、ディーゼル車由来の超微小粒子生成の核粒子となる可能性も報告されている  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )<sup>4)</sup> 等が、核粒子として存在していたものと考えられた。

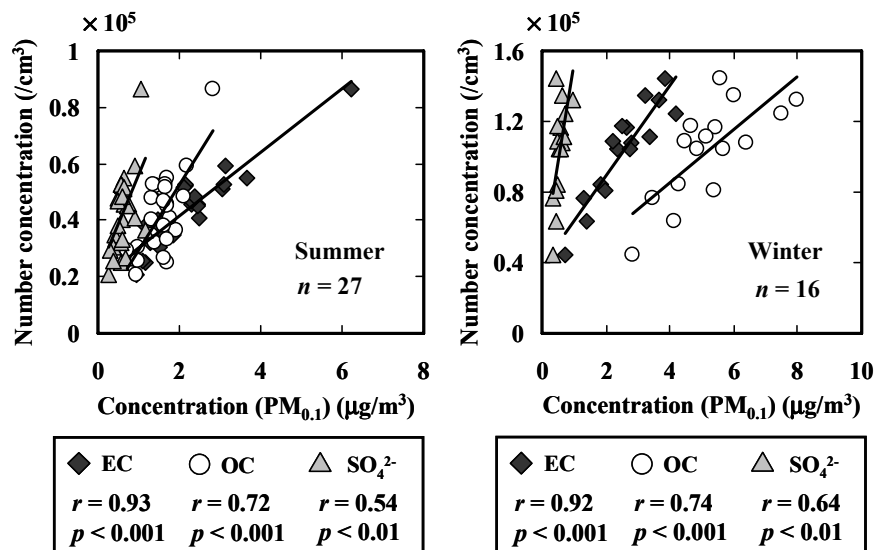


Fig. 4. Relationship between particle number concentration (0.01 – 0.3  $\mu\text{m}$ ) and concentration of chemical components (EC, OC and  $\text{SO}_4^{2-}$ ) in  $\text{PM}_{0.1}$ .

#### 4. まとめ

本研究では、夏期と冬期に道路近傍において捕集した  $\text{PM}_{0.1}$  および  $\text{PM}_{2.5}$  の組成分析を行い、季節変化や粒子数濃度との関係を調査した。その結果、道路近傍大気中の  $\text{PM}_{0.1}$  の主要成分は、EC、OC であり、イオン成分は  $\text{PM}_{2.5-0.1}$  中に多く分布することが確認された。また、冬期において  $\text{PM}_{0.1}$  中 OC (OC1) 濃度と粒子数濃度の増加が見られ、 $\text{PM}_{0.1}$  中各成分濃度と粒子数濃度との関係から、粒径 0.01  $\mu\text{m}$  以下の核粒子上で不均一核形成が起きていることが推察された。これより、炭素成分やイオン成分は、道路近傍における季節別の UFP を含む微小粒子の大気挙動評価に重要な EICs 成分であることが確認された。また、本研究の結果から、自動車排出の影響は  $\text{PM}_{2.5-0.1}$  よりも  $\text{PM}_{0.1}$  に強く現れる傾向があり、道路近傍においては、 $\text{PM}_{2.5}$  と  $\text{PM}_{0.1}$  とを区別した評価が重要であることが示唆された。

#### 【参考文献】

- 1) J. C. Ferin, G. Oberdörster, D. P. Penny, Pulmonary retention of ultrafine and fine particles in rats, *American Journal of Respiratory Cell and Molecular Biology*, **6**, 535-542 (1992).
- 2) N. Namiki, I. Shimada, Y. Otani, Separation of ultrafine particles by newly developed impactor filter, *Proc. of the 4th Asian Aerosol Conference*, pp. 647-650 (2005).
- 3) S. Hasegawa, M. Hirabayashi, S. Kobayashi, Y. Moriguchi, Y. Kondo, K. Tanabe, S. Wakamatsu, Size distribution and Characterization of ultrafine particles in roadside atmosphere, *Journal of Environmental Science and Health*, **A39** (10), 2671-2690 (2004).
- 4) J. Schneider, N. Hock, S. Weimer, S. Borrmann, Nucleation particles in diesel exhaust: composition inferred from in situ mass spectrometric analysis, *Environmental Science and Technology*, **39**, 6153-6161 (2005).

#### 【関連発表論文・講演等】

- 1) 関口和彦, 鈴木宏保, 安原正博, 根津豊彦, 吉村有史, 坂本和彦, 超微小粒子測定装置(UFPC)を用いた道路近傍および建物屋内外における  $\text{PM}_{2.5}$  および超微小粒子の粒径別数濃度測定, *エアロゾル研究*, **21**, 137-146 (2006).
- 2) 関口和彦, 安原正博, 王青躍, 坂本和彦, 道路近傍大気中における超微小粒子の挙動, 埼玉大学紀要(工学部)第39号, 第1部論文集, 171-178 (2006).
- 3) Sekiguchi K., Yasuhara M. Ishikawa N., Namiki N., Otani Y. and Sakamoto K., Measurement of  $\text{PM}_{2.5}$  and Ultrafine Particles around Roadside in Suburban Area, Abstracts of the 7th International Aerosol Conference, Vol. 2, pp. 1728-1729 (2006).
- 4) 関口和彦, 石川伸幸, 坂本和彦, 並木則和, 大谷吉生, 慣性分離による超微小粒子分級用インパクトフィルタの開発(2) - 大気中超微小粒子の分級捕集と炭素成分からみた性能評価 -, 第24回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会, pp. 173-175 (2006).
- 5) 関口和彦, 安原正博, 坂本和彦, 大谷吉生, 道路近傍における大気中超微小粒子の分級捕集とその組成分析, 第23回エアロゾル科学・技術研究討論会, pp. 39-40 (2006).
- 6) 関口和彦, 安原正博, 石川伸幸, 坂本和彦, インパクトフィルタ分級捕集システムを用いた道路近傍超微小粒子の炭素成分分析, 第47回大気環境学会年会, CD-ROM 3D1036 (2006).