

大気環境の改善と健康影響に関する調査研究—人為起源炭化水素からのエア

ロゾル生成に対する自然起源炭化水素の影響—

Investigation on Improvement of Atmospheric Environment and Health Effect

—Effect of Biogenic Hydrocarbons on Aerosol Formation from Anthropogenic

Hydrocarbons—

坂本 和彦^{1*}、王 青躍¹、関口和彦、塩谷健二¹

Kazuhiko Sakamoto¹, Qingyue Wang¹, Kazuhiko Sekiguchi¹, Kenji Enya¹

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. Hydrocarbons emitted into the atmosphere change through photochemical reactions into compounds with lower vapor pressure, these compounds condense and produce aerosol. In this study, a 2.1 m³ smog chamber was used to investigate the formation of secondary organic aerosol from toluene and isoprene. In order to elucidate generated aerosol composition and effect of humidity on it, toluene and isoprene mixtures 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

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。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。特に、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の影響を把握することが重要となっている。

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た。また、排出量の多い自然

* 〒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

起源炭化水素として、エアロゾル生成能はほとんどないが、エアロゾル生成の促進効果を持つものとしてイソプレンを取り上げ、それらの VOC から生成するカルボニル化合物やカルボン酸のガス-粒子組成を検討することとした。

HC-NOx-Air 系の光化学反応を乾燥 (Dry, R.H. < 8%) 条件および加湿 (Wet, R.H. 45%) 条件で実験を行い、湿度が光化学反応に与える影響調査として、①エアロゾル生成時における組成への影響、また湿度が SOA 成長に与える影響調査として、②時間推移による SOA 組成への影響、③SOA 生成率に与える影響、の3項目について、調査研究を行った。

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

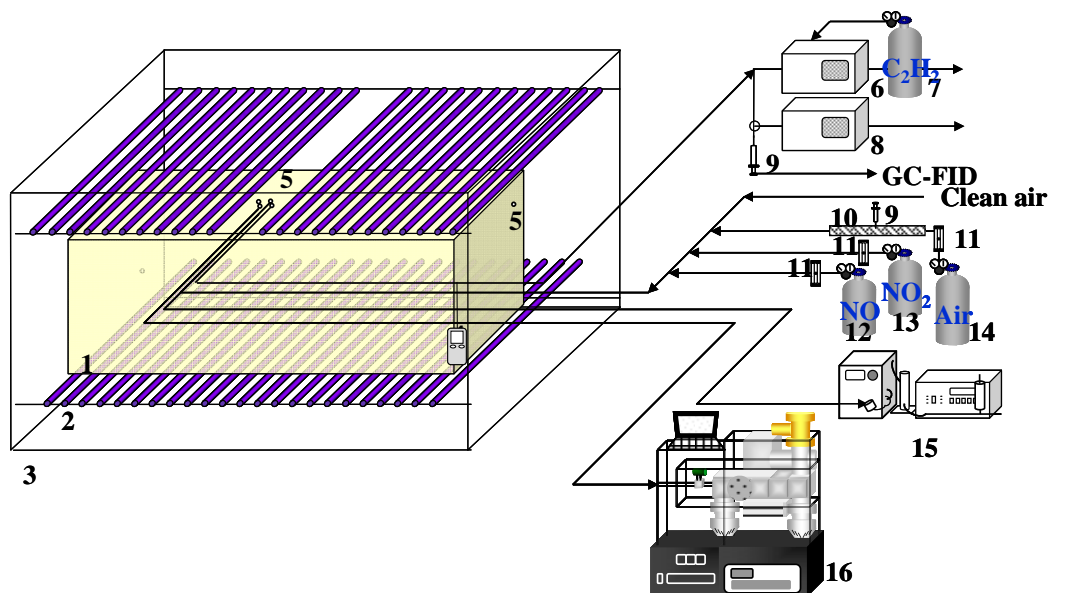
Fig. 1 に装置概要図を示す。このスモッグチャンバー (以下チャンバー) は寸法が縦 1.8 m、横 2.9 m および高さ 2.5 m の温度・湿度の制御可能な室内に

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。



- | | | | |
|---------------------------------|------------------------------|--------------------|------------------------------|
| 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 : NO _x analyzer | 12 : 100 ppm NO | 16 : AMS |

Fig. 1. Schematic diagram of the smog chamber.

NO_x、O₃、VOC の測定

NO_x、O₃、VOC は、それぞれ化学発光法窒素酸化物自動測定器（NO_x 計、紀本電子工業 MODEL-265P）、化学発光法オゾン計（O₃ 計、紀本電子工業 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

Table 1. Chemicals

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

一カラム 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。

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

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 °C
Detector temperature	250 °C
Initial temperature	50 °C
Initial holding time	0 min
Final temperature	200 °C
Final holding time	2 min
Temperature	40 °C/min

エアロゾル組成・粒径分布の測定

エアロゾル質量分析計^[1] (Aerosol Mass Spectrometer: AMS、Aerodyne Research, Inc) 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

NO_x 計、O₃ 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。

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 L およびイソプレン約 8.6 L 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 NO₂ ガスボンベから NO

(NO₂) 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 NO₂ ガスボンベから NO (NO₂) 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、クリーンエアをチャンバ一体積が 2100 L となるように導入した。加湿条件での実験では、50 °C 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、クリーンエアを通過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 °C であった。

サンプリング方法はアニューラデニューダーフィルターパック (AD-FP) 法 (Fig. 2) 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 mm φ 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 % Na₂CO₃ 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 O₃ 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、クリーンエアを導入した。室温を 45 °C に調節し、クリーンエア 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 °C 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

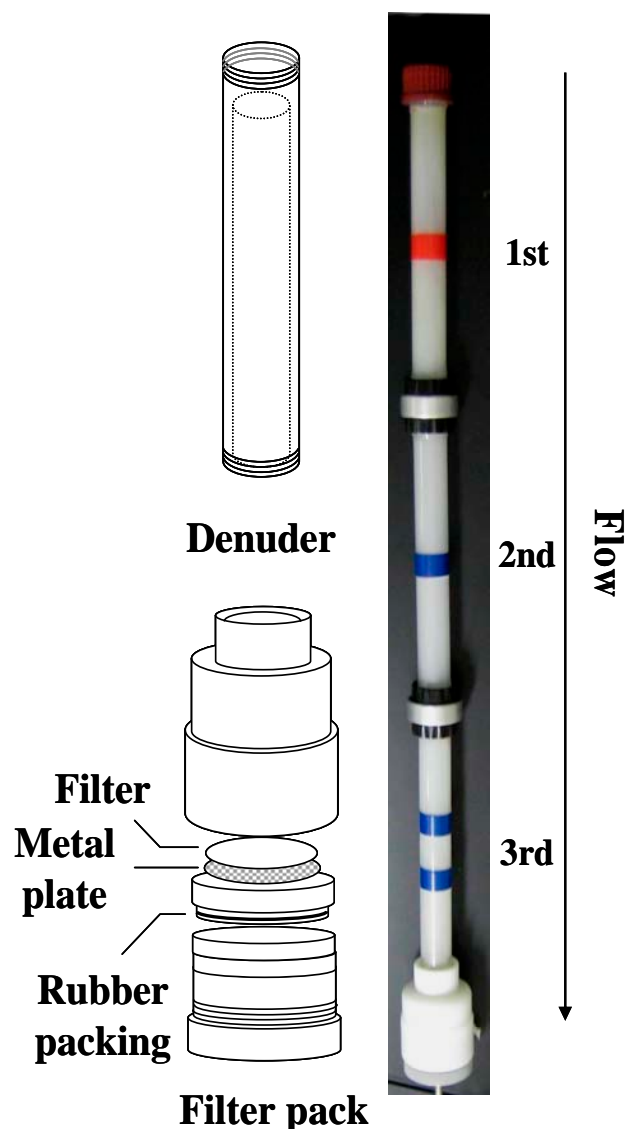


Fig. 2. Schematic diagram of AD-FP system.

ゾル個数を SMPS で測定したところ、10² cm⁻³ オーダーとなっていた。

3. 結果と考察

3.1 反応プロフィール

Fig. 3 は乾燥条件および加湿条件における反応プロフィールである。左軸が NO、NO₂ および O₃ の濃度 (ppb) であり、右軸がトルエンとイソプレンの濃度 (ppm) である。また、横軸は BLB 照射からの経過時間を表している。加湿条件において、実験終了時の R. H. は 35 ~ 38 % であった。

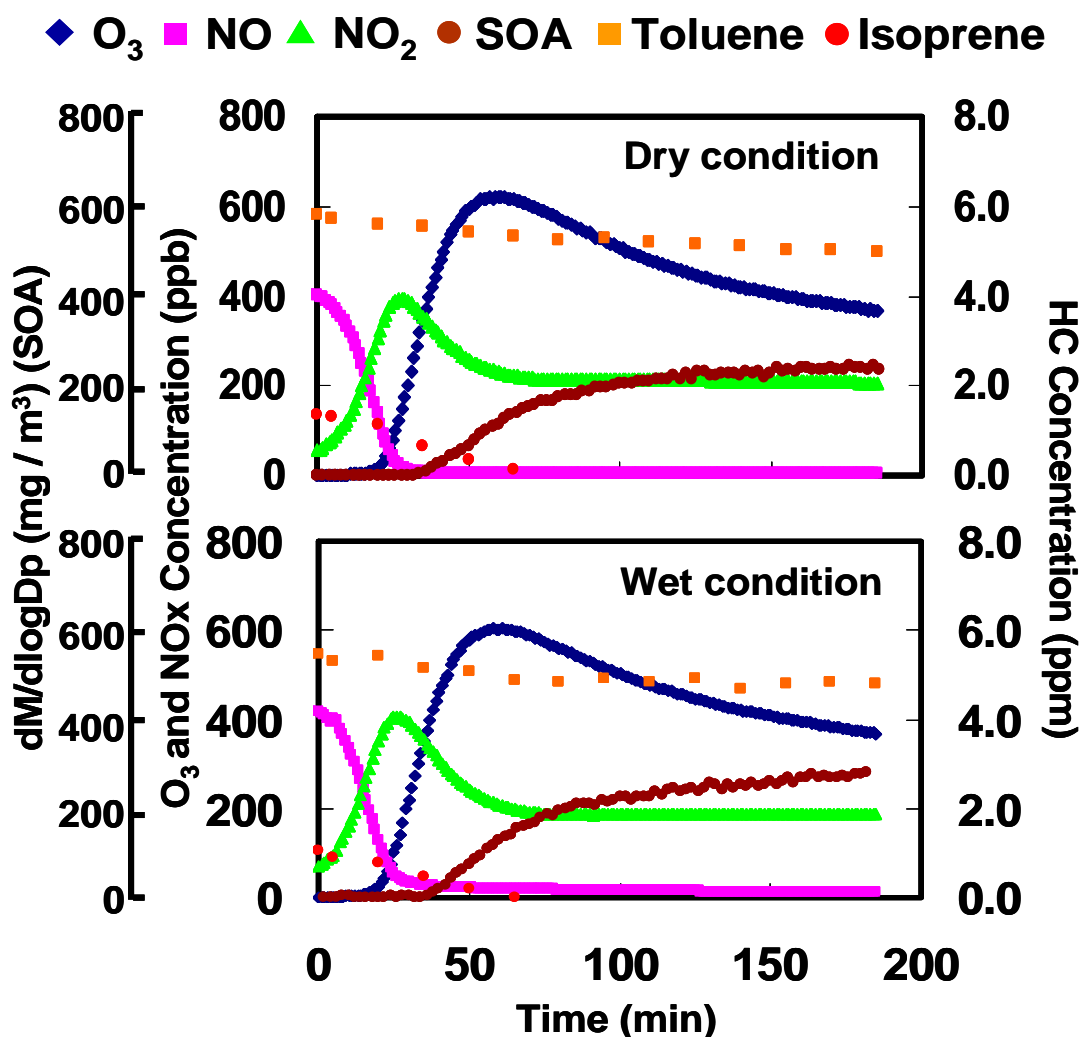


Fig. 3. Typical time profiles of gaseous and aerosol concentration in photo-irradiation experiment under (top) dry and (bottom) wet condition.

3.2 組成分析結果

エアロゾルの組成は AMS によって測定された。そのフラグメントの主たる構成成分は m/z 18、29、43 および 44 であると推測される。ただし、 m/z 18 はジカルボン酸、オキソ酸から検出される m/z 44 と同量検出されることが報告されている^[2]。したがって、エアロゾルは m/z 29、43 および 44 の 3 種から主に構成されていると考えられる。これらはそれぞれアルデヒド類、アルデヒド類・ケトンおよびオキソ酸・ジカルボン酸から検出される。

AMS のデータをデコンボリューション法にて解析したところ、いずれの条件においても 95 % 以上が

OOA であったことから、粒子は二次生成によるものであると判断された。また、粒子のスペクトルは先に述べたように、29、43、および 44 が目立っており、粒子の主要成分であると推測された。Fig. 4. では両条件におけるスペクトルの割合の時間変化を示したものである。46 分以降、乾燥条件では m/z 29 の割合が 12 % 程度であるのに対し、加湿条件では 10~11 % と低く、また m/z 44 に対してはそれぞれの条件に対し 13 %、14 % と相違が見られた。しかし、二つのスペクトルを併せた割合には条件間において優位な差が見られなかったことから、加湿条件では m/z 29 から m/z 44 への転化、つまり HCO^+ から COO^+ ^[2]への酸化が生じたと予想された

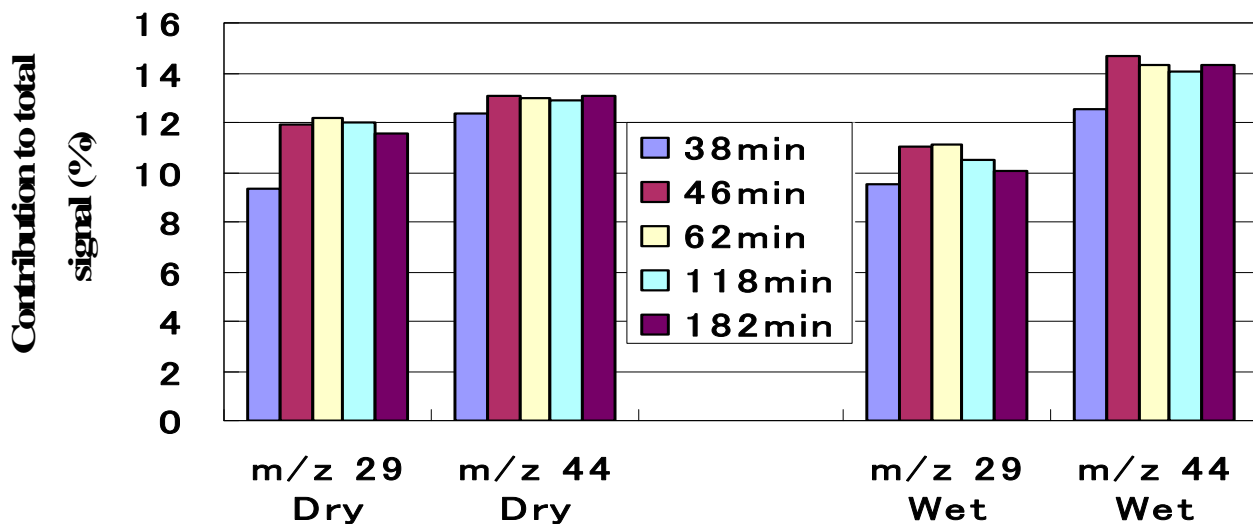


Fig. 4. Contribution of m/z 29 and 44 to total signal at 38, 46, 62, 118 and 182 min, respectively under dry (left side) and wet (right side) condition.

3.3 生成率評価

Fig. 5 は AMS から得た加湿条件でのエアロゾルの水分の質量濃度分布である。これより、少量ながら生成したエアロゾルに水分が含まれていることが分かる。時間経過とともに水分の濃度が高くなっているが、エアロゾル全体から比べると数%である。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。

Fig. 6 は時間経過による生成率の変動を示している。エアロゾル生成開始時から BLB ランプ照射後 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 倍近くの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 分時点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

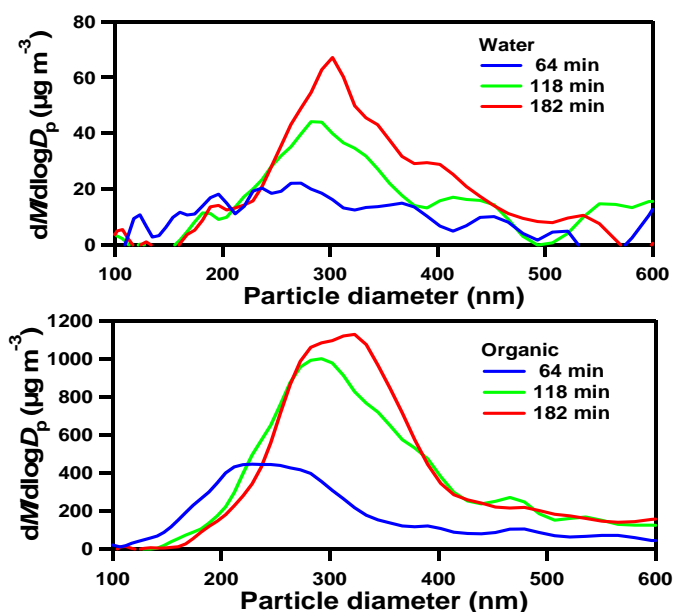


Fig.5. Size distribution of water and organic at 64, 118 and 182min, respectively in photo irradiation experiment under wet condition.

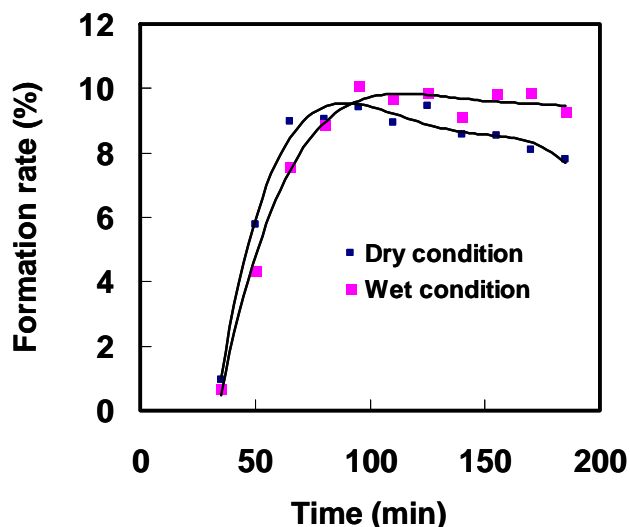


Fig. 6. Plots aerosol formation rate under dry and wet condition against irradiation time.

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。Fig. 5 のエアロゾル中の水分量が増加していることから、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、加湿条件ではエアロゾル成長速度が大きいと考えられる。

3.4 粒子成分の測定

GC-MS の分析結果から、加湿条件ではカルボニル化合物のガス/粒子濃度に共通した変化が見られた。反応開始後 100~120 分のサンプリング結果では、ガス濃度が下がり、粒子濃度が増加し、さらに 160~180 分のサンプリング結果では、ガス濃度は増加し、粒子濃度が低下した。一方で、Glyoxilic acid および Oxalic acid は反応開始後 100~120 分のサンプリング時に粒子濃度の増加が見られた。乾燥条件では、そのような変化は見られず、カルボニル化合物のガス濃度は時間経過とともに増加した。

以上の内容から、加湿条件下では発生した粒子に水分が含まれることで、水溶性であるカルボニル化合物が溶解し、そのためガス濃度の低下、粒子中の濃度増加を引き起こしたと考えられた。そして、取り込まれたカルボニル化合物が酸化され、Oxalic acid の濃度の増加、また、他のカルボン酸を生成したと推察された。しかし、加湿条件での 160~180 分の結果では、Oxalic acid の濃度は大幅に減少し、カルボニル化合物の濃度も低下した。これは、Oxalic acid が粒子中で他の化合物との反応によって消費されたのではないかと予想された。また、加湿条件の 2 回目のサンプリング結果では高い Oxalic acid の濃度が得られたことから、ガス成分の吸収、カルボン酸への酸化といった反応において、その平衡がカルボン酸生成の方に移動していたと予測され、カルボニル化合物の濃度は乾燥条件と比べ低くなったと考えられた。

4. まとめ

OH ラジカルの生成量は乾燥条件と加湿条件において、ほぼ同程度であり、NO、NO₂ などの成分ガスに関しても、2 つの条件下で濃度変化の傾向に変化はなかった。また、いずれの条件でもジカルボン酸を含む、ほぼ同一の組成を持つエアロゾルであることが示唆された。

湿度によって、個数濃度分布が大きく異なり、乾燥条件では高い個数濃度を示し、時間経過し粒子成長は凝集によるものと推察され、加湿条件では個数濃度は乾燥条件のものより低い、時間経過の早い段階から大粒径側に成長しているものが確認され、分解生成物の不均一核形成が優先的に進行していることが示唆された。エアロゾル発生時では同様の組成であることが推測されたが、その後、乾燥条件では m/z 29 の割合が増し、加湿条件では m/z 44 の割合が増した。また、時間経過につれ、エアロゾル中の水分量の増加があり、それに続いてエアロゾル生成率の上昇、エアロゾル減衰の速度の低下が観測された。以上から、湿度を高くすることによって、分解生成物の m/z 44 のジカルボン酸の不均一核形成が促進され、湿度はエアロゾル組成やエアロゾル成長に影響を与えたことが示唆された。

参考文献

- [1] Aerosol Mass Spectrometer Operator Manual (2002) Aerodyne Research, Inc, Version 3.2, 2-4.
- [2] M. R. Alfarra et al. (2006) A mass spectrometric study of secondary organic aerosols formed from the photooxidation of anthropogenic and biogenic precursors in a reaction chamber, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, **6**, 7747-7789.